

SÉRIE A, N° 1487

N° D'ORDRE :

2353

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Lucien AMY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ET DE LA
STRUCTURE DES SOLUTIONS ET DES GELÉES DE
GOMME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13
22 JUIN 1934
Soutenues le 22 mai 1934 devant la Commission d'examen

MM. V. AUGER	<i>Président.</i>
H. MOUTON	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1487

N° D'ORDRE :

2353

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Lucien AMY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ET DE LA
STRUCTURE DES SOLUTIONS ET DES GELÉES DE
GOMME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **mai 1934** devant la Commission d'examen

MM. V. AUGER	<i>Président.</i>
H. MOUTON	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

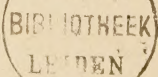
Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET..... T Électrotechnique générale. G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M^{me} P. CURIE..... T Physique générale. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Emile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathém. L. MARCHIS..... T Aviation. Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. E. VESSIOT..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations. A. COTTON..... T Physique. J. DRACH..... T Analyse supérieure. Charles FABRY.... T Physique. Charles PÉREZ. . . T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. R. LESPIEAU..... T Théories chimiques. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. É. BLAISE..... T Chimie organique. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. P.-A. DANGEARD.. T Botanique. V. AUGER..... T Chimie appliquée. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL.... T Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSCQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanique analytique. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.	G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Physique. A. DEBIERNE..... Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique (P. C. N.). L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. N.). M. JAVILLIER..... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY... Zoologie. H. MOUTON..... Chimie physique. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON... T Astronomie. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTEENIER..... Physique (P. C. N.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. N.). COMBES..... Sciences natur. (P. C. N.). GARNIER..... Mécanique rationnelle. PÉRÉS..... Mécanique des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. N.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... Mathématiques. GAULT..... Chimie (P. C. N.). CROZE..... Physique. DUPONT..... Chimie (P. C. N.). LANQUINE..... Géologie (S. P. C. N.).
---	--

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE
DE MA FILLE FRANÇOISE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ET DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS ET DES GELÉES DE GOMME

Par M. LUCIEN AMY

INTRODUCTION

Les gommés hydrophiles sont des produits d'excrétion d'origine végétale, amorphes, incristallisables, neutres ou légèrement acides, donnant avec l'eau des mucilages plus ou moins épais, soit qu'ils s'y dissolvent, soit qu'ils se gonflent simplement au contact de ce solvant.

Un très grand nombre d'espèces végétales sont susceptibles de produire des gommés hydrophiles. La plupart d'entre elles appartiennent à la famille des légumineuses et à celle des rosacées. A cette dernière se rattachent les arbres fruitiers de nos pays produisant les gommés, dites indigènes, tandis que la première comprend notamment les genres *Acacia* et *Astragalus* qui fournissent les seules gommés pratiquement utilisées (arabique et adragante). Rien que pour le genre *Acacia*, il existerait d'après M. le professeur Perrot (63), plus de 400 espèces différentes.

Les gommés ont été connues et utilisées à des fins thérapeutiques dès l'antiquité. Pline, Dioscoride, Théophraste en

font mention dans leurs écrits. A l'époque moderne, les premiers mémoires traitant les gommes que nous ayons retrouvés, sont ceux de Prosper Albin (4) et de Jacob Dubois (24), mais il faut arriver à Vauquelin (81) pour obtenir les premières indications chimiques précises. Les auteurs qui ont étudié les gommes ont cherché à élucider deux questions très différentes : origine et signification physiologique d'une part, constitution chimique d'autre part. L'origine anatomique est actuellement à peu près connue ; les gommes proviendraient d'une modification des membranes cellulaires de l'assise génératrice (Lutz (54)). Cette transformation se propageant de proche en proche envahirait les différents tissus, puis gagnerait les canaux, ce qui provoquerait l'excrétion. La cause de cette altération est vraisemblablement très variable. La gomme arabique se formerait à la suite de piqûres d'insectes (Perrot (63)), peut-être par contamination bactérienne, mais cette dernière origine est encore discutée. On ignore en quoi consiste exactement la transformation, car la composition des gommes n'est pas encore complètement élucidée.

Les premiers auteurs qui se sont occupés de rechercher les propriétés physiques et chimiques des gommes paraissent s'être beaucoup préoccupés de les classer. Actuellement, on se contente généralement de distinguer les gommes complètement solubles dans l'eau, telles que la gomme arabique, les gommes demi-solubles (gomme de cerisier) et les gommes insolubles (gomme Bassora). En fait, cette distinction n'est qu'approximative. D'une part, il n'existe vraisemblablement aucune gomme rigoureusement insoluble ou complètement soluble ; d'autre part, il existe tous les intermédiaires entre ces deux catégories. Voici en effet les valeurs de la proportion de la fraction insoluble d'un certain nombre de gommes (Perrot (63), Lemeland (49), Gérard (36)).

Gommes Verek, Sénégal et Seyal	0
Gommes du Brésil, d'abricotier et de <i>Feronica</i> <i>elephantum</i>	8 à 9 0/0
Gomme de prunier.	20 »
Gomme de <i>Khaya Madagascariensis</i>	33 »
Gomme de <i>Mangifera indica</i>	60 »
Gomme de <i>Cochlospermum</i>	97 à 98 »

Ces valeurs ne sont qu'approximatives, probablement parce qu'elles varient d'un échantillon à l'autre. En effet, alors que Perrot indique que la gomme de *Cochlospermum* est insoluble, Lemeland constate que 2,6 0/0 sont solubles ; de même cet auteur classe la gomme de Gezireh parmi les gommes entièrement solubles alors que Vée (83) l'indique comme presque entièrement soluble.

Les solutions de gommes sont douées de pouvoir rotatoire (Biot (41)). Cette grandeur est très variable d'une espèce à l'autre et même pour une espèce donnée d'un échantillon à l'autre. Voici en effet quelques-unes des valeurs obtenues par Vée (83), Lemeland (49) et Hamy (41) :

Gomme Verek	— 37 ⁰⁵ à — 30 ⁰⁹
D'Aden.	— 21 ⁰⁵
De <i>Feronica elephantum</i>	— 6 ⁰⁴
De prunier	0 ⁰
Gomme dite Salabreida (<i>Acacia Seyal</i>).	+ 21 ⁰ à + 53 ⁰⁵
De Gezireh	+ 35 ⁰ à + 45 ⁰
De Pondichéry	+ 55 ⁰ à + 65 ⁰
De <i>Cochlospermum</i>	+ 77 ⁰
De Sunt (<i>Astragalus nilotica</i>).	+ 81 ⁰ à + 105 ⁰

Ces valeurs montrent que les substances renfermées dans les différentes espèces sont différentes les unes des autres et sont vraisemblablement formées elles-mêmes de mélanges dont les proportions varient avec les échantillons.

Toutes les gommes renferment une certaine proportion d'eau généralement comprise entre 10 et 20 0/0. Par un chauffage prolongé à 100°, elles perdent cette eau sans que leurs propriétés en soient modifiées.

Si l'on élève la température jusqu'à 150°, les gommes solubles comme la gomme arabique se transforment et deviennent insolubles (Frémy (31)), sans que cette transformation entraîne une nouvelle perte de poids (Gélis (35)). Une ébullition prolongée dans l'eau ou l'action des alcalis à froid, produit la transformation inverse et redissout la gomme. Les gommes insolubles (gomme adragante) et la fraction insoluble des gommes partiellement solubles (gommes de pays) se dissolvent de la même manière (Frémy (32), Guérin (40)). On pouvait donc penser que les différentes gommes ne différaient entre elles que par une transformation de la fraction soluble en insoluble (Frémy (32)).

Une température suffisamment élevée, transforme successivement les gommes en caramel, puis en charbon, enfin, il reste toujours une petite quantité de cendres blanches.

Vauquelin (80) effectuant cette dernière opération simultanément avec du sucre de canne, du sucre de lait, de la gomme arabique, de la gomme de pays et de la gomme Bassora, note la similitude des résultats et en conclut que les gommes sont des sucres imparfaits mélangés à une petite quantité de cendres.

La proportion de ces cendres est assez variable. De même que le pouvoir rotatoire, mais dans des limites beaucoup plus étroites, elle varie d'un échantillon à l'autre pour des gommes de même espèce et surtout d'une espèce à l'autre. C'est ainsi que Græger (38) a trouvé pour la gomme arabique, des nombres variant de 3 à 3,35 o/o et que Leme-land (49) a obtenu des nombres compris entre 2,3 o/o (gommes du Brésil et de Kordofan) et 6 o/o (gomme de *Cochlospermum*).

Les cendres sont presque exclusivement formées de chaux, magnésie et potasse. Les proportions de ces éléments sont encore variables suivant les échantillons et les espèces. Græger par exemple a trouvé dans l'analyse des cendres de trois échantillons de gomme arabique que la teneur en chaux

variait de 44 à 54 o/o, celle en magnésie de 12 à 26 o/o et celle en potasse de 30 à 40 o/o.

En dehors des cendres, les gommes ne renferment que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et une petite quantité d'azote inférieure à 1 p. 100, Cruickshands (19). Tous les auteurs sont d'accord pour admettre que l'azote n'existe qu'à l'état d'impureté, résidu probable du contenu cellulaire. Après élimination des cendres, les gommes ne renferment que des substances ternaires.

Opérant sur des échantillons purifiés (?) par précipitation au sous-acétate de plomb, Berzélius (10) a trouvé pour la partie organique de la gomme arabique, une composition très voisine de celle du saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Par oxydation de la gomme arabique au moyen de l'acide azotique, Scheele avait obtenu un acide que Laugier (48) a identifié avec l'acide mucique obtenu dans les mêmes conditions à partir du sucre de lait. D'autre part, le contact prolongé des gommes avec les acides étendus les transforme et les décompose en produits plus simples : les gommes insolubles se solubilisent dans l'eau, le pouvoir rotatoire des gommes solubles se modifie (Béchamp (8)); enfin, les solutions normalement inactives vis-à-vis de la liqueur cupropotassique deviennent fortement réductrices. Dans le cas de la gomme arabique, la transformation est complète après un traitement d'une heure environ à la température de 105-106° et en présence d'acide sulfurique à 2 o/o. Le pouvoir rotatoire de la gomme passe alors de -30° à $+60^{\circ}$ environ (Bourquelot (13)). Dans la solution de gomme arabique ainsi dégradée, Biot et Persoz (11), les premiers, ont entrevu l'existence d'un sucre fermentescible. Les recherches de Scheibler (69-70) et de Kiliani (44-45) ont permis d'isoler successivement deux sucres, l'arabinose et le galactose. Pendant longtemps, les auteurs considérèrent les gommes comme exclusivement formées de produits de condensation d'arabinose et de galactose (mélanges d'arabanes et de

galactanes); il aurait du reste été plus exact de dire arabino-galactanes, puisque l'on n'avait pas isolé de produits fournissant exclusivement de l'arabinose ou du galactose. Lemeland (49) par exemple donne les nombres suivants obtenus en dosant les pentoses sous forme de dérivés furfuriques et le galactose à l'état d'acide mucique; pentoses 33,4 o/o (*Cochlospermum*) à 76,3 o/o (prunier) et galactose 13,4 o/o (prunier) à 51,8 o/o (*Feronica elephantum*). La plupart des résultats de Lemeland sont d'ailleurs fortement déficitaires en ce sens que la somme pentanes-galactanes ne représente pas le poids total de l'échantillon analysé (elle n'atteint pas 70 o/o dans le cas de la gomme d'abricotier). Il était donc probable qu'il restait d'autres éléments non dosés dans les produits d'hydrolyse. En effet, dès 1910, Meininger (55) établissait l'existence d'un méthylpentose dans les produits d'hydrolyse de la gomme arabique, puis Schirmer (71) obtenait également un produit analogue à partir des gommages de *Anegeissus latifolius* et *Odina Wodier*. Enfin, en 1929, Butler et Cretcher (15) établissaient que le méthyl-pentose de Meininger était du rhamnose et trouvaient en plus de l'arabinose et du galactose l'acide *d*-glucuronique combiné molécule à molécule avec le galactose à l'état d'acide aldobionique. La répartition des produits d'hydrolyse de la gomme arabique étant finalement la suivante : acide aldobionique 28,3 o/o ; rhamnose 14,2 o/o ; galactose 29,5 o/o et arabinose 34,4 o/o.

En résumé, la partie organique de la gomme arabique (l'arabine) et vraisemblablement celles des autres gommages sont des complexes ternaires formés par la condensation d'acides uroniques et de sucres parmi lesquels on a déjà isolé le galactose, l'arabinose et le rhamnose.

Quant au poids moléculaire de ce complexe, le seul résultat certain dont on puisse tenir compte à ce sujet est celui qu'a obtenu Graham (39) : il a montré que la gomme arabique ne traversait qu'avec une extrême lenteur les

membranes de parchemin, que c'était donc un colloïde dont le poids moléculaire était par suite très élevé. L'étude de la dégradation de l'arabine avait conduit O'Sullivan (62) à proposer pour cette substance la formule $C^{89}H^{142}O^{74}$, soit un poids moléculaire de 2 394. Mais, d'après Scheibler (70) les produits obtenus par O'Sullivan seraient de simples mélanges de sucres.

Quelle relation existe-t-il entre la partie minérale des gommes et la partie organique? Pour Frémy (32), l'arabine serait un acide, l'acide gummique ou acide arabe, le calcium, le magnésium et le potassium salifiant cet acide dans la gomme naturelle. L'opinion de Frémy était encore très discutée au moment où nous avons commencé notre travail et en 1920 M. le professeur Perrot (63) pouvait encore écrire que la question était entière.

Nous nous sommes proposé d'étudier la nature de la combinaison entre la fraction minérale et la fraction organique des gommes hydrophiles. Nous avons choisi parce que facile à se procurer la gomme arabe comme *gomme soluble* et celle de cerisier comme gomme insoluble. Dès le début de nos recherches, nous avons observé un certain nombre de faits nouveaux se produisant au cours de la dissolution de la gomme arabe. Ces observations nous ont conduit à séparer une fraction insoluble dans la gomme arabe vraie. D'autre part, une étude critique des méthodes de préparation de l'arabine nous a montré qu'il se produisait des modifications au cours de nos opérations. Nous avons ainsi été amené à étudier une méthode de préparation rationnelle de l'arabine et à étudier ses propriétés acides.

Après avoir établi d'une manière certaine l'existence de telles fonctions, nous avons étudié la valeur de leur coefficient de dissociation par des mesures électrométriques, puis nous avons cherché à contrôler les résultats par d'autres méthodes physiques : le pouvoir rotatoire, la viscosité et la conducti-

bilité. Nous avons effectué un travail analogue pour la gelée de gomme de cerisier.

Au cours de ces différentes recherches, nous avons constaté certains phénomènes particuliers se produisant pendant la dissolution ; pour approfondir ces phénomènes, nous avons étudié la diffusion des arabates.

Enfin, en discutant l'ensemble des résultats, nous avons pu constater qu'aucune des théories sur la structure des solutions colloïdales, exposées jusqu'ici, ne permettait de les expliquer. Nous avons proposé une théorie nouvelle dans ce but.

Notre travail est divisé de la manière suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — *Gomme arabique.*

1^o Phénomènes se produisant au cours de la dissolution : isolement d'une fraction insoluble ;

2^o Préparation de l'arabine. Etude de ses principales propriétés (acidité, pouvoir rotatoire, viscosité, conductibilité diffusion, etc.) ;

3^o Etude sommaire de la fraction insoluble de la gomme arabique ;

DEUXIÈME PARTIE. — *Gomme de cerisier.*

TROISIÈME PARTIE. — *Discussion des résultats.*

Avant d'exposer en détail les résultats de nos recherches, nous prions M. le professeur Mouton de croire à notre reconnaissance respectueuse pour les savantes directions qu'il nous a si souvent données et grâce auxquelles nous avons pu mener à bonne fin cette étude.

Que M. Fabre, Professeur de toxicologie à la Faculté de Pharmacie et Pharmacien en Chef du groupe hospitalier Necker-Enfants-malades, dont nous sommes fier de nous

dire l'élève, trouve ici l'expression de notre gratitude pour les nombreux conseils dont il nous a fait bénéficier et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner.

M. Perrot, Professeur de Matière Médicale à la Faculté de Pharmacie, nous a fait bénéficier des ressources de son musée. Nous le prions de trouver ici nos remerciements pour sa grande obligeance, ainsi que M. le docteur Weitz, son assistant.

Ce travail a été effectué en grande partie au laboratoire de l'Identité Judiciaire, grâce à la bienveillance de mon regretté Directeur Ed. Bayle et à celle de son Directeur actuel M. Sannié, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine.

PREMIÈRE PARTIE

GOMME ARABIQUE

CHAPITRE PREMIER

PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT AU COURS DE LA DISSOLUTION

Nous n'avons trouvé aucune indication sur les phénomènes qui se produisent au cours de la dissolution de la gomme arabique. Les auteurs se contentent tout au plus d'indiquer comment ils ont obtenu les solutions : c'est le plus souvent à chaud ou en laissant gonfler la gomme dans un peu d'eau, puis en mélangeant le mucilage avec la quantité d'eau prescrite ⁽¹⁾. Il est cependant probable que certains d'entre eux ont observé, au moins partiellement, les phénomènes que nous allons décrire, mais qu'ils ont dû les considérer comme négligeables. L'observation précise de ces faits nous a permis d'isoler de toutes les gommes réputées entièrement solubles, une fraction insoluble. Cela suffirait à justifier l'intérêt que présente cette étude. Nous verrons de plus que leur interprétation nous a conduit à émettre une hypothèse sur la structure des solutions de gomme arabique et à expliquer ainsi quantitativement certaines de leurs propriétés physico-chimiques, notamment la viscosité.

Les expériences que nous avons faites à ce sujet, nous ont été suggérées par l'observation suivante : ayant mis de la

(1) Préparation du sirop de gomme du Codex (18).

gomme arabique à macérer dans un grand volume d'eau (20 fois son poids environ) nous avons constaté qu'après 24 heures, une agitation modérée laissait au fond du récipient une substance filante ayant la fluidité approximative du blanc d'œuf. Une agitation énergique nous a permis d'entraîner cette substance avec le reste de la solution et celle-ci qui était sensiblement limpide est devenu nettement opalescente. Après de nombreux essais effectués dans le but d'isoler cette substance visqueuse, notamment en essayant de la laver par décantation, nous avons obtenu un résultat positif de la manière très simple suivante :

La gomme arabique est enfermée dans un nouet de tarlatane ou mieux dans un morceau de papier-filtre maintenu par un nouet de tarlatane, et le tout est placé à la surface d'un vase rempli d'eau distillée. Dans ces conditions, la gomme arabique diffuse rapidement à travers l'étoffe ou le papier et au bout de quelques heures, il ne reste plus dans le nouet qu'une substance d'aspect gélatineux, incolore, et occupant sensiblement le même volume que la gomme primitive.

Débarrassées de la gelée, les solutions de gomme arabique peuvent être filtrées sur papier ce qui est presque impossible si l'on entraîne en suspension la fraction insoluble.

Si l'on cherche à obtenir directement par ce procédé une solution trop concentrée de gomme, plus de 20 o/o par exemple, la gelée se gonfle, devient plus ou moins liquide et traverse en partie le nouet.

Tous les échantillons que nous avons ainsi traités ont abandonné dans le nouet un résidu gélatineux, parfois très faible mais jamais entièrement nul. Comme d'autre part, les fragments de gomme les plus purs renferment toujours des débris végétaux organisés qu'il est difficile de séparer de la gelée, les dosages que nous avons effectués sont certainement approximatifs.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons desséché les échantillons dans une étuve à 100°, jusqu'à poids constant, puis nous les avons placés sur un tamis taré et épuisés à l'eau distillée. Nous avons desséché le tamis et pesé le tout. L'augmentation de poids représente la quantité de la fraction insoluble. Voici quelques-uns des résultats obtenus avec des échantillons provenant d'*Acacia Verek* dont l'origine botanique et géographique était déterminée avec précision.

a) 4 morceaux à peine colorés de gomme de Gedareff (Soudan Egyptien) provenant d'un arbre cultivé et poussant dans une terre noire riche en humus : 0,92 o/o de gelée desséchée.

b) 6 morceaux dont la couleur varie du jaune clair au jaune ambré et provenant du début de la récolte d'un arbre poussant dans un sol sableux du Soudan Anglo-Egyptien : 0,32 o/o.

c) 6 morceaux presque incolores récoltés en 1927 et provenant d'une terre noire du Nil bleu (Soudan Egyptien) : 1,81 o/o.

d) 4 morceaux légèrement colorés récoltés en 1929 au Sénégal : 1,66 o/o.

Pour préciser ce que devenait cette gelée dans les solutions entières de gomme arabique, nous avons placé des morceaux de gomme au fond de tubes à essai remplis d'eau. Nous avons alors observé les phénomènes suivants : Au bout de 1 à 2 heures, la partie externe du morceau gonfle et s'éclaircit. L'ensemble prend l'aspect de la figure 1. Puis le gonflement atteint les parties centrales du morceau de gomme et au bout de 10 à 12 heures, celui-ci a entièrement pris l'aspect d'une gelée translucide et incolore. En même temps une partie des substances s'est dissoute et a diffusé dans l'eau distillée en donnant une solution trouble (fig. 2). La gelée continue ensuite à se gonfler, la zone trouble à s'élever dans le tube. Vers le deuxième jour, nettement au-dessus de cette zone, apparaît un anneau net et très mobile (fig. 3). Cet

anneau monte lentement, puis se fixe vers le 5^e ou 6^e jour. D'autre part, la gelée continuant à se gonfler, finit par occuper tout le fond du tube, la surface de séparation avec la solution devenant le plus souvent nettement horizontale (fig. 4) ou restant quelquefois irrégulière (fig. 5). Dans le premier cas, la gelée présente l'aspect d'un liquide extrêmement visqueux. Enfin la partie trouble s'éclaircit entièrement. Quelquefois, très rarement, elle se divise en deux nouvelles couches par apparition d'une troisième surface de

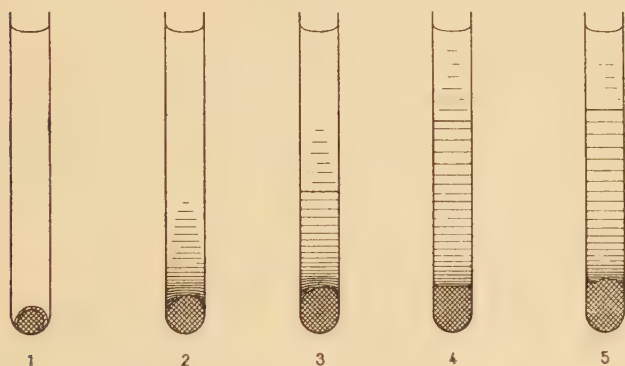


Fig. 1 à 5. — Schémas montrant les aspects successifs que prend un morceau de gomme arabique placé dans un tube à essai rempli d'eau distillée. Voir le détail dans le texte.

séparation. Il y a alors quatre zones dans la solution de gomme arabique (fig. 4).

Il arrive souvent que la formation des anneaux soit troublée ; la gelée renferme des bulles de gaz qui la soulèvent et la font nager à la surface, ou la dispersent en flocons au sein de la solution. On peut éviter ces phénomènes en retenant au fond du tube au moyen d'une bille de plomb la gomme nouée dans une gaze. De toute façon, il se forme toujours une partie relativement fluide et une partie extrêmement visqueuse, sinon une gelée.

En agitant doucement le récipient, en le retournant deux

ou trois fois par exemple ; les deux couches paraissent se mélanger et l'ensemble devenir homogène. Il ne l'est pas cependant. En ajoutant à la solution un indicateur de pH ayant sa zone de virage comprise entre 5 et 6, le rouge de crésol par exemple ; puis la quantité de soude juste suffisante pour obtenir ce virage, il apparaît de petits globules ayant gardé la couleur jaune primitive et nageant au sein de la solution rouge. Ces globules n'ont aucune structure visible à l'œil nu ou à la loupe ; ils se déforment lorsqu'on les touche avec une baguette de verre, s'étirent, puis se remettent en boule et paraissent formés d'une matière filante. Ils sont à peine plus denses que le liquide au sein duquel ils se trouvent ; il faut une centrifugation énergique pour les réunir au fond du récipient où ils ne s'agglomèrent que lentement en une masse unique. Au bout de quelques heures, ils virent à leur tour, les plus gros disparaissent les derniers. Si à ce moment, on ajoute une très petite quantité d'acide, la solution vire au jaune et les globules restent rouges. Au bout de quelques heures, ils virent et disparaissent de nouveau. Ces globules proviennent évidemment de la couche inférieure du liquide primitif. Ils ne sont pas visibles, parce que leur indice de réfraction ne diffère que très peu de celui de la solution dans laquelle ils baignent. Les différences de coloration observées proviennent probablement de la lenteur de la diffusion des acides et des bases, causée par la très grande viscosité.

Après une agitation énergique, on n'observe plus rien de semblable. Nous pensons que cette partie filante existe toujours, mais devient pulvérisée, émulsionnée dans la solution ; et que les colorations ne se produisent plus parce que les particules étant très petites sont rapidement pénétrées par l'acide ou par l'alcali.

CHAPITRE II

ARABINE

Préparation.

On désigne généralement sous le nom d'arabine la partie organique de la gomme arabique. Les procédés de préparation utilisés peuvent se rattacher à deux méthodes principales, celles de Neubauer et celle de Graham.

MÉTHODE DE NEUBAUER. — Cette méthode utilise la précipitation de l'arabine par l'alcool en milieu acide : Neubauer (59) laisse macérer de la gomme arabique dans une petite quantité d'eau de manière à obtenir un mucilage épais, puis, il ajoute de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à obtention d'une réaction franchement acide et de l'alcool éthylique. Il se forme un précipité cailleboté que Neubauer lave à l'alcool jusqu'à ce que le liquide de lavage ne soit plus acide. Il redissout ensuite le précipité dans l'eau distillée, acidule et reprécipite, etc... Après quatre précipitations successives, il redissout une dernière fois dans l'eau et vérifie que la substance ainsi, obtenue ne devient pas opalescente par addition de nitrate d'argent.

Discussion. — 1° Neubauer comme la plupart des auteurs qui ont employé ce procédé effectue quatre opérations successives. Ces quatre opérations sont-elles suffisantes, ou au contraire pourrait-on en diminuer le nombre. O'Sullivan (62) a obtenu au cours d'un essai les valeurs suivantes pour les différentes fractions de précipitation : pouvoir rotatoire : 26°3, 25°7, 26°7, 27°0 ; capacité de saturation par la baryte :

5,96 ; 6,00 ; 6,07 ; 5,90, c'est-à-dire, des valeurs sensiblement identiques. Il semble donc inutile de faire un nombre aussi élevé d'opérations puisque la première précipitation donne d'emblée le même produit que les trois autres.

2° Neubauer ne donne aucune précision dans sa technique opératoire. Le produit obtenu à partir d'une même solution de gomme est-il toujours identique ? Nous avons repris ce point particulier en faisant varier dans d'assez larges limites, la concentration de la solution de gomme 1 à 4,5 o/o et la teneur en acide chlorhydrique 3 à 9 o/o. Les solutions d'arabine obtenues dans ces conditions ont présenté des propriétés très voisines sinon identiques.

3° La gomme arabique renferme-t-elle réellement le produit obtenu par Neubauer ; ou celui-ci est-il modifié par la précipitation ? Béchamp (8), dès 1892, a constaté que si l'on n'opère pas rapidement la précipitation, il se produit une hydrolyse du fait de la présence d'acide chlorhydrique ; le pouvoir rotatoire diminue en valeur absolue. Il a proposé de remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide acétique, mais on ne possède pas de réactif sensible permettant de se rendre compte que l'excès d'acide introduit a bien été éliminé. D'autre part, nous avons constaté que le contact du précipité avec l'alcool pendant quelques heures le modifiait profondément. L'arabine ainsi traitée ne se redissout pas dans l'eau. Par contre, elle se redissout dans les lessives alcalines. Si l'on soumet à la dialyse la solution ainsi obtenue, une fraction importante traverse le dialyseur. En effectuant la même expérience avec de l'arabine telle que nous l'avons préparée, la solution alcaline finale n'a abandonné aucune matière organique dans le dialyseur.

Puisqu'un contact prolongé de l'alcool rend insoluble la fraction dialysable et la fraction non dialysable, on peut se demander si l'opération de précipitation, si courte qu'elle soit, ne modifie pas légèrement l'arabine, soit qu'une fraction devienne insoluble et soit entraînée à l'état de suspen-

sion, comme la gelée de gomme arabique dans les solutions de gomme totale, soit qu'il y ait une condensation moins complète, le produit final restant encore soluble.

En résumé, l'arabine obtenue par la méthode de Neubauer, présente des propriétés sensiblement indépendantes des conditions opératoires, mais il n'est pas possible d'affirmer que la substance isolée existe réellement sous cette forme dans la gomme naturelle.

Résultats expérimentaux. — Voici les principaux faits que nous avons observés en reprenant la méthode de Neubauer :

Si, à une solution acide de gomme arabique, on ajoute, goutte à goutte, de l'alcool, chaque goutte de ce liquide produit un coagulum qui ne se redissout que lentement lorsqu'on agite la solution, surtout lorsque celle-ci est très concentrée, et par suite très visqueuse. Petit à petit, le liquide devient opalescent, puis prend un aspect laiteux. Si l'on abandonne au repos une telle solution, on voit surnager de fines particules blanches qui se disposent souvent en réseau. Les nœuds du réseau se renflent, puis lentement le tout se rétracte et vient former un voile au centre de la surface du liquide. La moindre agitation suffit à disperser le tout. Si l'on continue à ajouter de l'alcool, la viscosité augmente brusquement et il se produit un précipité cailleboté qui occupe le tiers ou la moitié du volume de la solution primitive.

Quelle que soit la teneur en gomme et en acide, le titre en alcool de la solution est alors de 56° environ.

En abandonnant le tout pendant 12 heures, le précipité durcit et devient friable. Remis alors en suspension dans l'eau, il se gonfle, mais sans s'y dissoudre.

Nous avons obtenu un résultat analogue en moins d'une heure, en épuisant le précipité dans un Soxlet avec de l'alcool éthylique à 97°.

Nous avons repris l'un de ces précipités par de l'eau distillée. Après 10 lavages, nous l'avons dissous dans de la soude décinormale et placé dans un dialyseur. Sur une prise d'essai de 2 g. 006, 0 g. 327 ont traversé la membrane, tandis qu'il restait 1 g. 679 de substances dans le dialyseur, il y a donc eu 16 o/o environ de substance dialysable entraînée avec l'arabine.

MÉTHODE DE GRAHAM. — Elle s'appuie sur la propriété que possède l'arabine de ne pas dialyser à travers certaines membranes. Graham (39) dialyse pendant 5 jours et contre de l'eau distillée une solution de gomme franchement acidulée à l'acide chlorhydrique. Il obtient ainsi une substance renfermant moins de 1 partie de cendres pour 1 000 de matières organiques (En l'absence d'acide, l'arabine retiendrait une partie minérale). Graham n'a pas recherché si le produit qu'il obtenait était réducteur, mais il résulte de ce que nous avons dit précédemment, qu'il s'est certainement produit une hydrolyse par le contact prolongé avec l'acide chlorhydrique.

Tiebackx (76) a utilisé une méthode de préparation qui s'inspire à la fois de celle de Graham et de celle de Neubauer : Une solution de gomme est acidulée par l'acide chlorhydrique, puis précipitée par addition d'alcool. Le produit ainsi obtenu est dissout dans l'eau, puis dialysé pendant plusieurs jours contre de l'eau distillée. Cette manière d'opérer présente à la fois les inconvénients des deux méthodes : hydrolyse et modification probable au cours de la précipitation.

Elle pourrait d'ailleurs être perfectionnée en intervertissant les opérations, c'est-à-dire en commençant par la dialyse. Comme nous l'avons déjà dit, il est en effet possible que la précipitation transforme partiellement la partie dialysable en la rendant non dialysable; d'autre part, en milieu neutre, les solutions de gomme ne subissent aucune hydrolyse. On n'aurait donc plus que l'incertitude d'une transformation partielle au cours de la précipitation.

En résumé, nous n'avons jugé satisfaisantes, ni la méthode de Neubauer, ni celle de Graham et nous avons songé à utiliser l'électrodialyse.

MÉTHODE PERSONNELLE. ELECTRO-DIALYSE. — Utilisée pour la première fois par Morse et Pierce (56), puis Tribot et Chré-

tion (78), et surtout par Dhéré et Gorgolewski (22), cette méthode consiste à séparer par électrolyse les ions dialysables de ceux qui ne le sont pas.

La cuve électrolytique est formée de trois compartiments séparés par des membranes sélectivement perméables appropriées. Dans celui du milieu, on place la solution à dialyser, dans les deux autres de l'eau distillée et les électrodes. Sous l'influence du champ électrique, les ions positifs passent dans le compartiment cathodique, et les ions négatifs dans le compartiment anodique.

Dès le début de nos recherches, nous avons constaté qu'il était relativement facile d'obtenir par ce procédé, des substances exemptes de cendres. Mais en étudiant les solutions de ces substances, nous nous sommes rendus compte que leurs propriétés variaient d'une expérience à l'autre. Ce n'est qu'après de très nombreux essais que nous sommes arrivé à éviter toute hydrolyse au cours de la préparation et à obtenir un produit exempt à la fois de cendres et de substances dialysables. Nous décrirons tout d'abord l'appareil et le mode opératoire qui nous ont permis d'obtenir ce résultat, puis, nous indiquerons les raisons qui justifient notre technique.

Appareil et mode opératoire. — L'appareil que nous avons utilisé est représenté schématiquement à la figure 6. Il se compose d'une cuve parallélipipédique en verre divisée en 3 compartiments. Le compartiment central est formé par un tube en U de 7 mm. de diamètre extérieur sur lequel est appliqué une feuille de cellophane de 3/100^e de millimètre d'épaisseur, de manière à former une cuve plate. Le tout est introduit dans la cuve en verre au milieu et perpendiculairement aux grands côtés. On constitue ainsi deux nouveaux compartiments dans lesquels on place deux réfrigérants en verre en forme d'hélices. Ces deux réfrigérants sont réunis au tube du compartiment central par des tuyaux de caoutchouc. Enfin, dans l'axe des réfrigérants, on introduit deux

lames métalliques qui servent d'électrodes. L'anode est en platine, la cathode est constituée par un métal quelconque (cuivre ou laiton par exemple).

Dans le compartiment central, nous introduisons la solution à électrodialyser, dans les deux autres de l'eau distillée, ou mieux une solution très diluée de gomme ce qui facilite beaucoup l'opération (voir p. 24); puis nous réunissons les

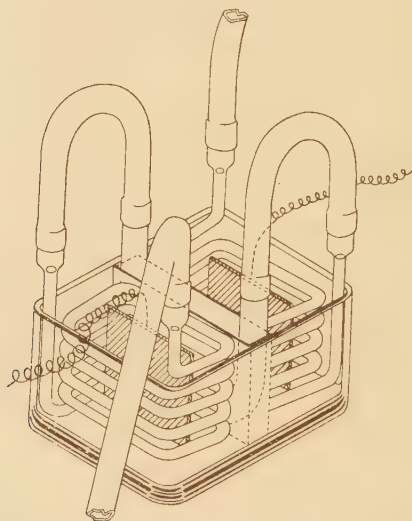


Fig. 6. — Schéma de l'appareil à électrodialyse.

électrodes aux bornes d'une source d'électricité à voltage élevé (Dans nos expériences, nous avons utilisé du courant continu sous 110 volts, obtenu en redressant du courant alternatif, à 50 périodes par seconde, au moyen d'une soupape à mercure). Tous les quarts d'heure, le liquide des compartiments anodique et cathodique est soutiré, puis remplacé, soit par une solution d'arabine provenant d'une opération antérieure, soit en diluant une petite quantité de la solution en expérience. Les solutions des compartiments extérieurs

sont toujours très diluées, 2 à 3 o/oo environ, tandis qu'il y a intérêt à placer dans le compartiment central des solutions concentrées (10 à 15 o/o par exemple). Enfin un thermomètre, placé dans le compartiment central, permet de contrôler la température de la solution électrodialysée. Celle-ci ne devra jamais dépasser 30°. Nous nous opposons à l'augmentation de température lorsqu'elle se produit, en augmentant la vitesse du courant d'eau dans les réfrigérants, ou lorsque le débit ne peut plus être augmenté, en diminuant, au moyen d'un rhéostat, la différence de potentiel aux bornes de l'appareil.

Nous verrons plus loin que la gomme naturelle renferme une oxydase, celle-ci disparaît par électrodialyse. La recherche de cette substance constitue un excellent test de pureté. On arrête donc l'opération lorsque l'essai suivant donne un résultat négatif (Recherche de l'oxydase) ; à 1 cm³ d'eau distillée, saturée de gaïacol, nous ajoutons quinze gouttes de la solution à essayer et quatre gouttes d'eau oxygénée. Il ne doit se produire aucune coloration jaune ou rouge en moins de 30 minutes. Enfin, on vérifiera que la solution obtenue est sans action sur la liqueur cupro-alcaline.

En opérant sur 40 à 50 cm³ de liquide et avec une intensité moyenne de 2/10^e à 3/10^e d'ampères, il suffit de deux heures à deux heures et demie pour effectuer l'opération.

Justification de la technique. — 1° Les feuilles de cellophane sont d'une vente courante dans le commerce ; leur épaisseur est régulière et leur perméabilité constante. Elles se prêtent facilement à la construction d'appareils en les appliquant sur des supports en tubes ou en baguettes de verre de formes appropriées.

2° Nous avons donné au compartiment central une forme aplatie, de manière à diminuer le parcours des ions dialysables à l'intérieur de ce compartiment et par suite à réduire le temps de l'opération.

3° Le champ électrique ne doit pas être disposé verticale-

ment et dirigé de bas en haut. Dans ces conditions, en effet, il se produit un précipité à l'intérieur du compartiment central et au voisinage de la membrane le séparant du compartiment cathodique. Dès que l'on agite la solution, le précipité se redissout et risque de souiller la solution d'acide arabique au moment de son prélèvement.

Pour observer, plus commodément la formation de ce précipité, nous avons placé une solution très concentrée de gomme dans un tube en U, puis nous avons versé doucement de l'eau distillée dans chacune des branches en évitant le mélange de l'eau et de la solution; enfin, nous avons placé une électrode plongeant dans l'eau, dans chaque branche. Dès que nous avons établi une différence de potentiel entre les deux électrodes (110 v.) nous avons observé la formation d'un précipité blanc jaunâtre à la surface de séparation de la solution de gomme et de l'eau distillée baignant la cathode; ce précipité gagne lentement le fond du tube et remonte dans l'autre branche lorsqu'on poursuit l'opération, mais il se produit alors une agitation et une partie importante du précipité disparaît. Ce précipité est très alcalin, il se redissout immédiatement dans les acides et son analyse nous a montré qu'il était essentiellement formé de magnésie ayant entraîné une quantité plus ou moins importante de matières organiques. Nous pensons qu'il est dû à l'alcalinisation de la solution, par suite de la migration des ions.

4° L'anode doit être en platine. On ne peut utiliser le graphite. Dans les conditions où nous avons opéré, cette substance se dégrade et ses impuretés métalliques (fer, magnésium, calcium, etc...) se dissolvent. La membrane de cellophane retient bien le graphite, mais laisse passer les ions métalliques qui viennent souiller la solution de gomme.

5° Il faut refroidir énergiquement l'appareil. En effet avec un courant de $3/10^e$ d'ampères, l'énergie dépensée est de $0,3 \times 110 = 33$ watts, soit 8 calories par seconde. Cette énergie se dissipe presque entièrement dans la solution et en opérant avec 40 cm^3 , cela correspond à une élévation de température de $1/5^e$ de degré par seconde. La solution bout

effectivement en quelques minutes si on ne la refroidit pas. D'autre part, nous verrons que les solutions d'arabine s'altèrent et deviennent spontanément réductrices. Cette hydrolyse est naturellement d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Nous avons constaté qu'il fallait 8 ou 10 heures pour faire apparaître un pouvoir réducteur sensible dans une solution maintenue à 30°. Il est donc important que la solution d'arabine reste à une température inférieure à cette valeur.

Ces précautions permettent d'éviter l'apparition d'un pouvoir réducteur, mais ce test est-il suffisant ? Il serait, en effet, possible que l'hydrolyse commençât par fractionner les molécules en groupes gardant un poids moléculaire élevé sans libérer de fonctions réductrices, celles-ci n'apparaissant que lorsque la dégradation serait suffisamment avancée. Pour savoir s'il ne se produisait réellement aucune altération, nous avons complété l'électrodialyse par l'opération inverse : réaddition des cathions éliminés. Nous verrons plus loin que l'arabine se comporte comme un acide donnant de véritables sels. Ceux-ci peuvent être préparés par simple dialyse et donnent des solutions tout à fait stables que l'on peut conserver pendant des mois sans altération. Nous avons donc préparé de l'arabate de potasse par simple dialyse (dialyses successives contre des solutions de chlorure de potassium, puis d'eau distillée, jusqu'à élimination, d'abord du calcium, puis des chlorures). Nous avons éliminé le potassium par électrodialyse (opération ayant duré 3 heures), puis rajouté la potasse jusqu'à neutralisation exacte, et nous avons comparé le pouvoir rotatoire et le temps d'écoulement à travers un tube capillaire, avant et après ces deux dernières opérations.

Voici les résultats que nous avons obtenus : Pouvoir rotatoire : $34^{\circ}13'$ et $34^{\circ}17'$, temps d'écoulement à $35^{\circ}35'6''$ et $35^{\circ}7'$, c'est-à-dire, des valeurs identiques aux erreurs d'expériences près.

L'électrodialyse, puis la neutralisation d'une solution d'arabate, constituent donc un système réversible. Il y a modification par électrodialyse, mais non altération.

6° Il est nécessaire de renouveler plusieurs fois les liquides anodique et cathodique. Chaque fois, l'intensité du courant diminue considérablement, puis remonte au fur et à mesure que les ions dialysent. Lorsque l'opération est suffisamment avancée, cette dialyse devient très faible, les liquides anodique et cathodique restent très résistants et l'intensité du courant ne dépasse plus 0,01 à 0,02 ampère. L'élimination des dernières fractions électrodialysables est donc très lente.

Nous donnons au tableau I à titre d'exemple, le détail d'une opération.

TABLEAU I

Variations de l'intensité du courant en fonction du temps, lorsque les solutions anodique et cathodique sont remplacées par de l'eau distillée.

Temps	Intensité de courant	Température
0 m. . . .	0,030	20 ⁰
15 m. . . .	0,085	23 ⁰
30 m. . . .	0,100	25 ⁰
50 m. . . .	0,125	26 ⁰ 5
1 h. 15 m. . . .	0,025	24 ⁰ 5
1 h. 35 m. . . .	0,035	26 ⁰
1 h. 35 m. . . .	0,070	19 ⁰ 5
2 h. 05 m. . . .	0,080	20 ⁰
2 h. 45 m. . . .	0,010	20 ⁰
2 h. 45 m. . . .	0,050	20 ⁰

Les liquides anodiques et cathodiques ont été renouvelés au bout de 50 m. et de 2 h. 05 m.

Pour diminuer la durée de l'opération, il suffit de rendre les liquides extérieurs conducteurs. On ne peut pour cela

utiliser les électrolytes dialysables qui viendraient souiller la solution d'arabine. Or, parmi les substances colloïdales connues, l'arabine est probablement celle dont la conductibilité en solution est la plus élevée, d'où l'emploi de solutions diluées de cette substance pour les compartiments extérieurs.

7° Nous nous étions proposé d'obtenir, à partir de la gomme un produit dépourvu de cendres et ne renfermant pas de substances dialysables tout en évitant l'hydrolyse. Or la gomme arabique est douée de pouvoir peroxydant, c'est-à-dire est capable de catalyser l'oxydation de certaines substances (notamment le gaïacol) par l'eau oxygénée et nous avons établi (2 *bis*) que le pouvoir peroxydant est lié à la présence de substances dialysables. Tant que l'arabine possède un pouvoir peroxydant, elle renferme des substances dialysables, nous avons constaté que, dans les conditions où nous opérions lorsque le pouvoir peroxydant avait disparu, la gomme ne renfermait plus, ni substances dialysables, ni cendres. L'emploi de cette réaction de contrôle suppose d'ailleurs que la température de la solution d'arabine ne s'est pas élevée ; le pouvoir peroxydant est en effet thermolabile.

Remarque. — Pendant le cours de nos recherches et alors que notre méthode de préparation était sensiblement au point, deux auteurs américains, A. W. Thomas et H. A. Murray (74), ont publié une méthode de préparation de l'arabine dans laquelle ils utilisaient également l'électrodialyse.

Voici cette technique : Dans 500 g. de solution chlorhydrique, 0,12 N, 100 g. de gomme arabique sont dissous en agitant mécaniquement. L'arabine est isolée par quatre précipitations successives dans l'alcool, puis redissoute dans l'eau distillée et électrodialysée pendant 50 heures, ramenée au pH 5,0 par addition d'ammoniaque et électrodialysée de nouveau pendant 50 à 100 heures jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'acide chlorhydrique dans le liquide de dialyse. Au cours des différentes opérations, la température a été maintenue constamment inférieure à 40°.

Nous ferons à ce procédé les objections suivantes : 1° Les auteurs n'ont pas éliminé la fraction insoluble qui a certainement été entraînée par l'agitation mécanique ; 2° Ils n'ont pas évité les modifications de la précipitation alcoolique si celle-ci en produit ; 3° Il nous paraît impossible qu'il ne se soit pas produit d'hydrolyse ; même sans tenir compte de l'action de l'acide chlorhydrique, l'arabine s'hydrolyse, nous l'avons dit, spontanément, en quelques heures à la température ambiante, or, l'opération totale dure au moins quatre jours et à une température qui peut atteindre près de 40°. Les auteurs disent avoir obtenu un produit dépourvu de pouvoir réducteur, cela montrerait simplement que les substances réductrices formées sont dialysables et peuvent être éliminées au fur et à mesure de leur formation.

Propriétés générales.

Les solutions aqueuses obtenues par électrodialyse sont visqueuses, très légèrement opalescentes. Par agitation, elles moussent facilement. Elles sont sensiblement incolores ; toutefois examinées sous une épaisseur suffisante, 10 à 20 cm. pour des solutions à 10 o/o par exemple, elles présentent une coloration jaune rougeâtre assez intense. La densité optique des solutions croît régulièrement au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît de 7 500 à 2 300 U. Å. sans présenter aucun maximum. Cette grandeur physique n'est donc pas caractéristique. Nous n'avons observé aucune fluorescence.

Ces solutions sont dépourvues d'odeur, elles ont un goût sucré assez marqué, mais n'ont aucune saveur acide.

Elles sont très altérables. En moins de 24 heures à la température ordinaire, en quelques heures à 40°, et en quelques instants à 100°, elles commencent à devenir réductrices vis-

à-vis de la liqueur cuproalcaline. Au bout d'une heure d'ébullition, elles la réduisent fortement. Nous verrons plus loin que les liqueurs ainsi transformées abandonnent une partie importante de leur résidu sec à la dialyse ; il s'agit donc d'une dégradation, au moins partielle, analogue à la transformation par hydrolyse de l'amidon en dextrines, puis en maltose et glucose.

Les solutions diluées d'arabine, comme d'ailleurs de gomme arabique, constituent un assez bon milieu de culture pour certaines espèces microbiennes. Si l'on n'opère pas aseptiquement ou en présence d'antiseptiques, on voit rapidement apparaître des colonies plus ou moins variées et qui forment des flocons au sein de la solution. Nous avons généralement ajouté quelques gouttes de toluène aux solutions destinées aux expériences de longue durée. Cette substance étant pratiquement insoluble dans les solutions aqueuses, ne risque pas de troubler leurs propriétés physico-chimiques.

Acidité.

La question de l'acidité de l'arabine a été très discutée. Dès 1805, Vauquelin (82) a suggéré que les cendres de la gomme devaient provenir de la destruction d'un sel. Éliminant successivement tous les acides organiques connus à cette époque, il conclut, par de simples preuves négatives que ce sel était vraisemblablement un acétate. Neubauer (59) qui a le premier, isolé une arabine impure, lui reconnaît des propriétés acides malgré l'élimination complète de l'acide chlorhydrique employé dans la préparation (absence de précipitation au nitrate d'argent). Il a préparé un certain nombre de combinaisons de l'arabine et des bases. Dans ces combinaisons, les proportions des bases ne paraissent pas correspondre à la loi des combinaisons définies. Voici en effet

les valeurs qu'il a obtenues pour la teneur en base des sels de calcium, baryum, potassium et plomb : 2,95 ; 17,62 ; 9,24 et 30,64. Si nous divisons ces nombres par les poids équivalents des bases correspondantes, nous obtenons : 0,0526 ; 0,1149 ; 0,0981 ; 0,1373, soit des nombres qui sont entre eux comme : 1 ; 2,18 ; 1,84 et 2,61.

Il était réservé à Frémy (31) d'affirmer que l'arabine était un acide et se combinait aux bases pour donner des sels. La gomme naturelle étant formée d'un mélange de sels de chaux, de potasse et de magnésie, Frémy en conséquence propose le nom d'acide arabique ou gummique pour l'arabine.

Graham (39) constate que la solution obtenue par dialyse est acide et que la quantité de potasse qu'il faut ajouter pour neutraliser l'acide (2,85 o/o) est sensiblement équivalente à la teneur en cendres (1,72 o/o) exprimée en chaux. On a en effet : $\frac{2,85}{1,27} = 1,66$ et $\frac{K^2O}{CaO} = 1,68$.

Jolly (43) résumant en 1870 les travaux de ses prédécesseurs, estime que l'opinion de Frémy est en contradiction avec les faits et pense que la chaux et la magnésie existent seulement à l'état d'impuretés, comme dans le sucre de canne par exemple. Græger (38) constatant que la teneur en cendres des échantillons de gomme arabique desséchée varie dans d'étroites limites, 3,00 à 3,35, conclut qu'il ne peut s'agir d'impuretés et qu'il existe une combinaison définie entre l'arabine et les cendres. O'Sullivan (62) admet les idées de Frémy, mais sans apporter aucun fait nouveau à l'appui de cette hypothèse. Vée (83) estime que l'acidité des solutions de gomme entière ne saurait être due à l'arabine, puisque cette substance est insoluble. Il émet l'hypothèse que cette acidité pourrait être due à des substances plus simples. Béchamp (8) prétend que l'acidité des solutions d'arabine augmente en même temps que se développe le pouvoir

réducteur. Perrot (63) résumant la question en 1920, estime que le problème reste entier et que de nouvelles recherches sont nécessaires pour savoir si les bases sont combinées ou simplement adsorbées par l'arabine. Tiebackx (76) après avoir effectué un grand nombre de mesures de conductibilité, de pression osmotique, de viscosité, et déterminé un certain nombre de températures de congélation, conclut que l'arabine est une solution acide et se comporte en solution comme un électrolyte. Il donne pour poids équivalent de l'arabine 1210 et pour poids moléculaire, une valeur double, 2420. L'étude de l'action de la gomme arabique sur le tanin le conduit à la même conclusion (77). Enfin, au moment de rédiger notre travail, nous avons eu connaissance du mémoire de Thomas et Murray (74) publié en 1928. A la suite de mesures analogues à celles de Tiebackx, ces auteurs arrivent aux mêmes conclusions.

On peut diviser ces différentes recherches en deux catégories : 1° Celles où la substance examinée a été obtenue par simple précipitation (Méthode de Neubauer). Comme, nous avons montré que des substances dialysables sont entraînées au cours de cette opération, il n'est pas certain que l'acidité de la solution finale soit due à la fraction colloïdale ; 2° Les recherches où l'arabine a été dialysée. Or, nous avons expliqué qu'il était à peu près certain que dans toutes ces opérations, il s'était produit une hydrolyse. Si donc, comme le prétend Béchamp (8), l'acidité se développait au fur et à mesure de l'hydrolyse, il n'y aurait pas nécessairement de rapport entre les mesures effectuées et les propriétés de l'arabine naturellement contenue dans la gomme. En outre, nous avons indiqué qu'il était vraisemblable que la précipitation alcoolique, que tous les auteurs ont effectuée, sauf Graham, rendait indialysable une partie de la fraction naturellement dialysable de la gomme arabique.

Nous avons donc repris entièrement l'étude de l'acidité de

l'arabine. Nous avons effectué dans ce but les recherches suivantes :

1° Action de l'arabine sur les indicateurs colorés ;

2° Variation de la quantité de base à ajouter pour neutraliser les solutions d'arabine suivant la nature des bases et au cours de l'hydrolyse ;

3° Augmentation du poids de la substance desséchée, avant et après neutralisation.

Voici les résultats que nous avons obtenus : les solutions d'arabine font virer dans leur nuance acide, tous les indicateurs colorés pour lesquels la zone de virage est supérieure à $\text{pH} = 3$. Elles renferment donc des ions hydrogène libres en quantité appréciable. Leur neutralisation ne dépend ni de l'état colloïdal, ni de la nature de la base utilisée pour l'évaluer, et consiste dans le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de métal monovalent. L'arabine est donc bien un acide vrai et les solutions neutralisées sont constituées par de véritables sels (sels de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, d'ammonium, etc.). Enfin, suivant les vues de Frémy, la gomme arabique est essentiellement formée par un acide en partie neutralisé à l'état de sels de potasse, de chaux et de magnésie. On peut donc restituer à l'arabine les noms d'acide gummique, ou mieux d'acide arabique proposés par Frémy. Il est, en effet, très probable que les différentes gommes ne renferment pas les mêmes substances colloïdales, comme le pensait Frémy (Les variations considérables du pouvoir rotatoire, — 30° à $+ 80^\circ$, ne sauraient s'expliquer uniquement par la présence d'impuretés). Il est donc préférable de donner à l'arabine un nom qui rappelle à la fois ses propriétés et son origine. Celui d'acide arabique, nous paraît correspondre à ce double point de vue, c'est celui que nous adopterons dans la suite de cet exposé.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° Action sur les indicateurs colorés : les solutions d'arabine décolorent la phénolphta-

léine, font virer la teinture ou le papier de tournesol, du violet au rouge; le rouge de méthyle, du jaune au rouge; le bleu de thymol, au jaune. Indiquons, dès maintenant, que les mesures électrométriques sont en parfait accord avec ces résultats et donnent pour ces mêmes solutions une concentration en ions hydrogène voisine de 10^{-3} (exprimée en équivalents).

Si, à une solution d'arabine, on ajoute progressivement une solution alcaline, soude ou potasse par exemple, en présence de tournesol ou de phénolphtaléine, on constate que le virage se produit brusquement. Pour une solution à 5 o/o, par exemple, nous avons trouvé qu'il fallait ajouter 1 cm³ 85 de soude N/20 à 30 cm³ de solution et que le virage se faisait à une goutte près, soit 0 cm³ 01 dans les conditions où nous opérons. On peut donc titrer avec précision la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser les solutions d'acide arabique. Par contre, si l'on utilise un indicateur, tel que le bleu de thymol, dont la zone de virage soit comprise entre pH = 3 et pH = 4, ce virage se produit lentement. Suivant l'origine de la gomme arabique utilisée dans la préparation, il faut tantôt : 0 cm³ 62 à 0 cm³ 65 tantôt 0 cm³ 80 à 0 cm³ 88 de soude normale pour neutraliser une quantité de solution d'acide arabique, renfermant 1 gr. de produit desséché. Cela correspond à des poids équivalents respectifs de 1 600 et 1 200 environ. Les valeurs observées varient d'un échantillon à l'autre, même si ceux-ci ont une origine commune.

2° Variation de la quantité de base à ajouter au cours de l'hydrolyse : Une solution d'acide arabique, dépourvue de pouvoir réducteur, est partagée en trois portions de 5 cm³.

A. — La première partie est titrée directement en présence de phénolphtaléine. Il faut 1 cm³ 81 de soude décimale pour la neutraliser. B. — La deuxième fraction est placée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis portée

au bain-marie bouillant pendant quatre heures (en deux opérations de deux heures). Après refroidissement, il faut ajouter 1 cm^3 805 de soude décinormale, pour neutraliser le contenu du ballon. C. — La troisième fraction est portée au bain-marie bouillant dans les mêmes conditions que la deuxième. Après refroidissement, elle est placée dans un dialyseur fermé par une membrane de cellophane et mise à dialyser contre de l'eau distillée. Au bout de 24 heures, le liquide de dialyse est fortement acide. Il est décanté et remplacé par de l'eau distillée. L'opération est ensuite renouvelée de 12 heures en 12 heures, jusqu'à ce que le liquide de dialyse ne renferme plus d'acide. La solution qui reste alors dans le dialyseur est dépourvue d'acidité. Le liquide de dialyse étant très dilué, il n'a pas été possible de vérifier que son acidité correspondait à la totalité de l'acidité primitive.

Le traitement au bain-marie a donc rendu entièrement dialysables les fonctions acides de la solution primitive, sans modifier leur capacité de saturation par la soude. La combinaison de l'acide arabique avec la soude est donc indépendante de l'état colloïdal.

3° Variations de la quantité de base nécessaire pour neutraliser une solution d'arabine avec la nature de cette base. Une solution d'arabine a été partagée en cinq volumes égaux, dont nous avons titré la capacité d'absorption respectivement par la potasse, la soude, la chaux, la baryte et l'ammoniaque. D'autre part, les solutions alcalines, que nous avons utilisées dans ce but ont été titrées au moyen d'une même solution d'acide chlorhydrique. Pour les deux séries de virages, nous avons utilisé le rouge de phénol comme indicateur.

Nous donnons au tableau II les résultats obtenus. On voit que le rapport des volumes de base utilisée est constant aux erreurs d'expériences près.

TABLEAU II

Volumes nécessaires pour neutraliser 5 cm³ d'une solution d'acide arabique et 5 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique décinormal.

Solution alcaline utilisée	Acide arabique	Acide chlorhydrique	Rapport
Potasse	1,40	4,90	0,286
Soude	1,37	4,85	0,285
Chaux	4,19	14,70	0,285
Baryte	1,37	4,75	0,288
Ammoniaque	1,17	4,10	0,285

Les quantités de soude, de potasse, de chaux, de baryte et d'ammoniaque nécessaires pour neutraliser une même quantité d'acide arabique sont équivalentes.

4^o Augmentation du poids de la substance desséchée avant et après neutralisation : Une solution d'acide arabique a été partagée en deux volumes égaux. L'une des portions a été exactement neutralisée par de la soude décinormale en présence de rouge de phénol comme indicateur, ce qui a nécessité l'emploi de 4 cm³ 07 de soude décinormale ; l'autre a été évaporée telle quelle, puis les deux fractions ont été évaporées au bain-marie, séchées à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant et les résidus ont été pesés. La solution acide a laissé un résidu de 492 mg. 2 et la solution neutre de 501 mg. 2. L'augmentation de poids est de 9 mg. 0. Or, 4 cm³ 07 de soude décinormale renferment 16 mg. 3, ce qui correspond à 9 mg. 4 de sodium et 0 mg. 4 d'hydrogène. Si l'acide arabique avait absorbé de la soude ou du sodium, l'augmentation de poids aurait été de 16 mg. 3 ou de 9 mg. 4, tandis que si un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de sodium, l'augmentation de poids doit être de 9,4 — 0,4 = 9 mg. 0. C'est le résultat expérimental.

Dissociation.

Bien que la loi des proportions définies s'applique aux combinaisons des colloïdes et des bases ou des acides (travaux de Lœb sur les protéines (51-52), il n'était nullement évident que de telles combinaisons subissent la dissociation électrolytique. Dès 1904, pour interpréter l'existence d'un point isoélectrique découvert par Hardy (42), Lœb (50) était amené à supposer l'existence de cette dissociation. D'autre part l'interprétation du gonflement de la gélatine par addition d'acide a conduit Procter et Wilson (65) à la même hypothèse dans le cas des gelées. Mais ce n'est qu'en 1920 que Lœb apportait la preuve définitive du bien fondé de cette conception. Il a établi en effet (51, p. 77) que l'addition de gélatine à une solution d'acide chlorhydrique modifiait la teneur en ions hydrogène (ce qui montrait que l'acide se combinait au colloïde) sans modifier la teneur en ions chlore (ce qui établissait que le sel formé était ionisé de la même manière que l'acide pur). Généralisant les hypothèses de Procter et Wilson ce même auteur (52) a montré qu'elles permettaient d'expliquer quantitativement un certain nombre de propriétés des protéines : pression osmotique, potentiel de membrane, viscosité, etc... Enfin Duclaux (26) pense qu'une telle dissociation doit exister pour tous les colloïdes hydrophiles.

Nous avons donc été amené à étudier la dissociation de l'acide arabe. Dans ce but, nous avons suivi la variation de la concentration des ions hydrogène au cours de la neutralisation d'une solution de cette substance. Nous donnons à la figure 7 la courbe représentant les résultats obtenus. Nous avons porté en abscisse la teneur en soude totale exprimée en milliéquivalents et en ordonnée le pH, c'est-à-dire le logarithme vulgaire changé de signe de la concentration en ions hydrogène exprimés en équivalents.

Cette courbe ne présente qu'un seul palier et elle a l'allure générale de celle d'un mono-acide. Or, on interprète généralement la forme de ces courbes en admettant que le sel formé est entièrement dissocié, et en appliquant la loi d'action de masse, à la fraction non dissociée de l'acide en excès et à ses ions.

Si l'on pose $[AH]$ la fraction de l'acide non dissocié, $[A^-]$



Fig. 7. — Variation du pH d'une solution d'acide arabe à 1,95 o/o au fur et à mesure de la neutralisation.

et $[H^+]$ celle des anions et des ions hydrogène, on a en général :

$$[A^-].[H^+] = K.[AH]$$

en appliquant cette équation aux valeurs observées pour les solutions d'acide arabe, nous avons constaté que la quantité K était effectivement constante, aux erreurs d'expériences près, sa valeur moyenne étant de $2,01 \times 10^{-4}$.

L'existence d'une telle constante justifie l'hypothèse de la dissociation de l'acide arabe en ions hydrogène H^+ et arabiques monovalents A^- .

Remarques. — 1° A titre d'indication et de comparaison, nous rappellerons que la valeur de la constante de dissociation de l'acide acétique est de $1,85 \times 10^{-5}$ (60). La constante de l'acide arabique est donc une valeur relativement élevée, surtout si l'on tient compte de son poids moléculaire qui est au moins égal à 1200 ou 1500. Cette constante est, par contre, nettement inférieure à celle des acides minéraux et rend peu probable que de tels composés soient cause de l'acidité, soit sous forme d'impuretés, soit sous forme de dérivés conjugués. Nous avons cependant cherché la présence de quelques-uns d'entre eux : acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, silicique. Cette recherche a été négative.

2° L'existence d'acide d-glycuronique (15) dans les produits d'hydrolyse de l'arabine montre que vraisemblablement l'acide arabique comporte des groupements libres — $\text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$. Il était donc intéressant de rapprocher la constante de dissociation de l'acide arabique ($2,01 \times 10^{-4}$) de celle de l'acide lactique ($1,38 \times 10^{-4}$) (12).

On constatera que les deux valeurs sont très voisines (1).

(1) Nous avons pensé à rapprocher de même les constantes de dissociation des fonctions basiques de la gélatine, de celles de quelques acides aminés et polypeptides. D'après Procter et Wilson (65) la quantité $\frac{[\text{G}][\text{H}^+]}{[\text{GH}^+]}$ est constante et a pour valeur 0,00015.

[G] concentration en gélatine non ionisée, [H⁺] concentration en ions hydrogène, [GH⁺] concentration en gélatine ionisée.

Un calcul facile donne pour la constance de dissociation :

$$K = 6,5 \times 10^{-12}.$$

D'autre part, voici d'après Euler (29) les constantes de dissociation de quelques acides aminés et polypeptides :

Glycocolle	$5,4 \cdot 10^{-12}$
Leucine	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Alanine	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Glycylglycine	$20,0 \cdot 10^{-12}$
Leucylglycine	$30,0 \cdot 10^{-12}$
Alanylglycine	$20,0 \cdot 10^{-12}$

On a bien encore des valeurs du même ordre de grandeur.

3° C'est très vraisemblablement à la présence d'ions hydrogène qu'il faut attribuer l'hydrolyse spontanée des solutions d'acide arabique. Il n'y a donc pas lieu d'espérer que l'on pourra stabiliser de telles solutions. Au contraire, les solutions d'arabates doivent se conserver indéfiniment, du moins en l'absence de moisissures. L'expérience nous a montré qu'en effet une solution d'arabate de soude, additionnée d'une très petite quantité de toluène, ne présentait aucun pouvoir réducteur plus d'un mois après sa préparation.

4° En s'appuyant sur la théorie de Donnan, il est facile de se rendre compte pourquoi il est pratiquement impossible d'éliminer, par dialyse, la totalité des bases combinées à l'acide arabique. Un calcul simple montre que pour éliminer seulement la moitié des bases, il faudrait dialyser une solution d'arabate contre un volume d'eau 7 000 fois plus grand.

S'il est impossible d'obtenir des solutions d'acide arabique à partir de solutions de gomme arabique par simple dialyse, rien ne doit s'opposer à ce que l'on obtienne ainsi des solutions d'arabates. Nous avons vérifié expérimentalement que l'on éliminait bien toutes les substances dialysables et que l'on pouvait déplacer le métal de l'arabate et obtenir tel autre arabate que l'on désire. Bien que plus long que l'électrodialyse, ce procédé est cependant plus sûr, parce que l'on reste constamment en milieu neutre et que l'on évite ainsi toute hydrolyse.

Pratiquement, en ajoutant un colorant acide, nous avons constaté que trois dialyses de 12 heures contre un volume décuple d'eau distillée suffisait pour éliminer le colorant. Lorsque nous avons utilisé ce procédé, nous avons effectué cinq dialyses.

5° Un seul fait paraît en contradiction avec la valeur de la force de l'acide arabique, c'est l'absence de saveur acide de ses solutions. Scheibler (63) avait déjà noté que la gomme

de betterave était également acide (aux indicateurs) et dépourvue de saveur.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Mesure de la concentration des ions hydrogène.

Nous avons utilisé la méthode potentiométrique classique avec électrode à hydrogène. Rappelons que cette méthode consiste à mesurer la force électromotrice d'une pile constituée par un fil de platine platiné, trempant dans la solution en expérience saturée d'hydrogène d'une part, par une goutte de mercure surmontée de calomel et d'une solution de concentration donnée, saturée par exemple, de chlorure de potassium d'autre part. Les deux liqueurs entourant les électrodes sont reliées par un siphon rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium. A la température de 22° à laquelle nous avons opéré, la teneur en ions hydrogène était reliée à la différence de potentiel E observée, par la formule :

$$-\log (H^+) = \text{pH} = \frac{E - 0,2482}{0,0583} .$$

Nous avons effectué les mesures de différence de potentiel par la méthode d'opposition de Poggendorf, en utilisant comme appareil de zéro un électromètre capillaire de Lippman. Enfin, le potentiomètre a été réglé au moyen d'une pile étalon de Weston dont la force électromotrice était de : 1 v. 0183. Nous avons opéré sur une série de solutions renfermant des quantités croissantes de soude et dont la concentration en acide arabe était ramenée, par une dilution convenable, à la même valeur 1,95 o/o. Le tableau III résume les résultats obtenus.

TABLEAU III

Variation de la concentration en ions hydrogène d'une solution d'acide arabique au fur et à mesure de sa neutralisation (à 22°).

Concentration en soude exprimée en milliéquivalents	Différence de potentiel observée en volts	pH	Constante de dissociation $\times 10^4$
0	0,4132	2,83	2,08
1,25	0,4248	3,03	1,90
2,25	0,4342	3,19	2,02
3,25	0,4429	3,34	1,99
6,25	0,4668	3,75	1,96
8,25	0,4814	4,00	2,14
12,25	0,7070	7,87	»

Pouvoir rotatoire.

Depuis que Biot (11) a découvert l'action de la gomme arabique sur la lumière polarisée, presque tous les auteurs qui se sont occupés de la constitution de cette substance ont effectué des mesures de pouvoir rotatoire. Mais comme les substances qu'ils ont isolées ne présentaient vraisemblablement pas la pureté de l'acide arabique que nous avons préparé, nous avons repris ces mesures. Voici les résultats obtenus :

1° Le pouvoir rotatoire est indépendant de la concentration, il atteint immédiatement sa valeur lorsque l'on dilue une solution.

2° Le pouvoir rotatoire d'une solution acide diminue légèrement en valeur absolue par neutralisation (14 o/o environ). Cette différence est trop faible pour être étudiée au fur et à mesure de l'opération.

3° Le pouvoir rotatoire n'est pas une grandeur définie : de même que l'acidité, il varie d'un échantillon à l'autre. Les

valeurs que nous avons obtenues ont toujours été lévogyres ; elles varient de -38° à -29° pour la radiation jaune de l'arc au mercure ($0\ \mu\ 578$).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons utilisé un polarimètre à pénombre comportant une lame demi-onde pour la raie D du spectre solaire ($0\ \mu\ 589$), et, comme source de lumière, un brûleur à mercure à enveloppe de quartz dont nous filtrons les radiations au moyen d'écran Wratten ne laissant que le doublet jaune ($0\ \mu\ 577\text{--}0\ \mu\ 579$) et les radiations rouges, négligeables avec une telle source surtout pour de faibles déviations polarimétriques. Chaque mesure est la moyenne de 10 pointés obtenus en faisant tourner le tube polarimétrique. Cette dernière opération était destinée à éliminer les erreurs pouvant provenir d'une légère biréfringence des glaces de fermeture du tube polarimétrique (1).

La précision était de 1 minute sexagésimale.

1^o Variations avec la dilution. — Nous avons comparé une même solution d'acide arabique à 15 o/o dans un tube de 5 cm, à 7,5 o/o, dans un tube de 10 cm, et à 3,75 o/o, dans un tube de 20 cm. Les déviations obtenues ont été respectivement $2^{\circ}24'9$, $2^{\circ}25'6$ et $2^{\circ}25'5$.

2^o Variations par neutralisation. — Nous sommes partis d'une solution à 15 o/o ; nous avons partagé en deux parties égales et dilué de moitié, respectivement dans l'acide sulfurique normal et dans la soude normale. Nous avons obtenu pour les deux solutions, sous une épaisseur de 20 cm, les valeurs suivantes : $5^{\circ}13'$, $4^{\circ}30'$.

3^o Variation avec l'origine. — Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus avec des solutions d'acide

(1) Il est indispensable de contrôler les glaces à ce point de vue à chaque opération lorsque l'on travaille avec des solutions de gomme. Si on laisse, en effet, de la gomme se dessécher sur une lame de verre, elle y exerce des tensions considérables pouvant même briser celle-ci lorsque son épaisseur n'est qu'une fraction de millimètre.

arabique préparées par électrodialyse : $36^{\circ}26'$, $29^{\circ}20'$, $36^{\circ}18'$, $36^{\circ}36'$, $34^{\circ}13'$, $31^{\circ}36'$.

Bien que nous ayons déjà vérifié que l'électrodialyse ne modifiait pas le pouvoir rotatoire (voir la justification de notre technique opératoire), nous avons voulu nous assurer que cette grandeur était également variable pour des solutions d'arabates obtenues par simple dialyse. Nous avons préparé ces solutions par neutralisation exacte de solutions de gomme arabique avec de la potasse, puis dialyse contre une solution à 5 o/o de chlorure de potassium, jusqu'à élimination complète de l'ion calcium et enfin dialyse contre de l'eau distillée, jusqu'à élimination complète de l'excès de chlorure de potassium. Voici quelques-unes des valeurs obtenues : $37^{\circ}58'$, $31^{\circ}03'$, $37^{\circ}55'$, $36^{\circ}10'$.

Viscosité.

Nous rappellerons que, par définition, la viscosité est la force de frottement qui se produit, lorsque, dans un gaz ou dans un liquide, des surfaces parallèles glissent sur elles-mêmes les unes par rapport aux autres. Le coefficient de viscosité, η , est la grandeur de la force de frottement, par unité de surface, d'une couche du fluide sur une autre couche, distante de l'unité de longueur, lorsque la différence des vitesses est égale à 1.

Lorsque le coefficient de viscosité d'un fluide est indépendant du gradient de vitesse (c'est-à-dire du rapport de la différence des vitesses à la distance des surfaces) on démontre que le débit d'un tube capillaire est donné par la formule : $D = \frac{\pi P r^4}{2 \eta h}$ dans laquelle P est la pression obligeant le liquide à traverser le tube, r et h le diamètre et la hauteur du tube et η le coefficient de viscosité. C'est le résultat obtenu par Poiseuille avant l'établissement mathématique de la formule.

La viscosité n'a de sens physique précis que lorsque le liquide étudié est dépourvu de rigidité, c'est-à-dire lorsque la force de frottement tend vers zéro en même temps que le gradient des vitesses (v. J. Duclaux (27)). Les solutions d'acide arabique et d'arabate sont-elles douées de rigidité ? Nous n'avons trouvé aucune indication précise à ce sujet. Toutefois, nous devons signaler que Duclaux (26) cite les gommés parmi les substances donnant des solutions douées de rigidité, et que par contre d'après Kruyt et Tendeloo (46) la formule de Poiseuille s'appliquerait aux solutions de gomme arabique, au moins aux faibles concentrations (moins de 1 o/o). Ces résultats ne sauraient s'appliquer *a priori* aux solutions privées de la gelée insoluble que nous avons retrouvée dans tous les échantillons de gomme. Il est donc douteux que la viscosité des solutions de gomme soit une grandeur définie et qu'elle puisse être évaluée par le débit à travers un tube capillaire. Cependant les mesures de viscosité ne sont pas inutiles, elles sont au contraire susceptibles d'apporter de précieux renseignements sur la structure des solutions comme l'a déjà montré Lœb (52) pour les solutions de gélatine. Elles ont du reste déjà été effectuées par un certain nombre d'auteurs. En particulier Tiébackx (76), puis Thomas et Murray (74) ont montré que la vitesse d'écoulement des solutions d'acide arabique diminuait au fur et à mesure de la neutralisation, puis augmentait par addition d'un excès d'alcali. D'autre part, Tendeloo (73) a observé que l'addition d'électrolytes augmentait le débit des solutions de gomme arabique à travers un tube donné, que les sels de potassium étaient moins actifs que ceux de baryum et ces derniers moins actifs que ceux de cobaltihexammine.

Nous avons repris et complété ces mesures sur les produits que nous avons préparés. Nous avons étudié successivement l'influence de la concentration, puis celle de l'addition d'électrolytes (alcalis et sels) à des solutions de concentration donnée.

I. Méthode de mesure. — Nous avons utilisé l'appareil de Baume. Il se compose d'un simple tube capillaire vertical surmonté d'une boule et plongeant dans un large tube à essai. Le tout est enfermé dans une jaquette de verre dans laquelle on peut faire bouillir un liquide approprié lorsque l'on désire opérer à une température supérieure à la température ambiante. Le plus souvent nous avons utilisé l'éther ordinaire (température 35°) et quelquefois le chloroforme ($60^{\circ}5$) et l'alcool ($76^{\circ}5$). On fait monter le liquide dans la boule et le tube et l'on abandonne le tout. On mesure au chronographe le temps nécessaire pour vider la boule entre deux repères donnés. Lorsque l'on opère avec un liquide suivant les lois de Poisseuille, la viscosité est égale à une constante multipliée par le temps d'écoulement et la densité du liquide. Bien que ces lois ne s'appliquent sans doute pas, nous avons toujours tenu compte de cette dernière quantité. Les variations de la densité sont d'ailleurs très faibles et n'influent que peu sur la viscosité. Nous en avons mesuré expérimentalement quelques-unes et nous avons interpolé les autres.

II. Variation de la viscosité avec la concentration. — Les solutions d'acide arabe obtenues par notre méthode de préparation sont relativement diluées, c'est-à-dire, renferment 3 à 4 o/o de matière sèche, rarement plus de 5 o/o. Cela tient à la nécessité de diluer la solution de gomme primitive pour éliminer la gelée et à l'absorption d'eau qui se produit au cours de l'électrodialyse. Les solutions acides étant instables, la concentration sans altération est difficile.

Nous nous sommes donc limité aux solutions d'arabate de soude obtenues par neutralisation des solutions acides. Cette neutralisation doit être rigoureuse, une trace d'alcali en plus ou en moins modifiant sensiblement la viscosité ; nous avons opéré en présence de rouge de phénol. Enfin, nous avons déjà fait allusion à une transformation que subit l'acide

arabique par simple dessiccation. Bien que l'arabate de soude ne s'insolubilise pas dans ces conditions, il n'était pas impossible qu'une transformation modifiant la viscosité se produise au cours de la concentration. Nous avons donc mesuré la viscosité d'une solution diluée d'arabate de soude, nous l'avons évaporée au bain-marie jusqu'à formation d'un voile à la surface, puis ramenée à son volume primitif et enfin nous avons mesuré de nouveau la viscosité. Nous avons retrouvé exactement la valeur primitive, soit $57''2$. Il faut également noter que si l'on chauffe la solution et qu'on la refroidisse rapidement (en 2 ou 3 minutes), on retrouve encore la même valeur. Dans les deux cas, s'il se produit une transformation, celle-ci est complètement et rapidement réversible ou n'influence pas la viscosité.

En traçant les courbes obtenues en portant, en abscisses, les concentrations, et en ordonnées, le produit du temps d'écoulement par la densité, on constate que leur allure est exponentielle; nous avons donc remplacé les valeurs de la viscosité par leurs logarithmes et nous avons obtenu des droites, du moins pour les valeurs supérieures à 10 o/o. La vitesse d'écoulement peut donc, dans ces conditions, s'exprimer par une relation de la forme :

$$\text{Log } \theta = a + bC.$$

θ étant le produit du temps d'écoulement par la densité, C la concentration exprimée en o, o en volumes, a et b , deux constantes.

En appliquant la méthode des moindres carrés à cette expression, nous avons obtenu pour $\text{Log } \theta$ les valeurs suivantes :

$$A \ 35^0 \quad 2,455 + 0,1116 C.$$

$$A \ 60^05 \quad 2,058 + 0,1028 C.$$

$$A \ 76^05 \quad 1,853 + 0,0977 C.$$

Le tableau IV donne, à titre d'exemple, les valeurs observées et les valeurs calculées au moyen de ces formules pour 35^0 .

TABLEAU IV

Variation de la viscosité d'une solution d'arabate de soude avec la concentration à 35°.

Concentration	Observée	Calculée
0	4,3	11,6
5	18,1	20,4
10	35,6	35,6
15	62,3	62,2
20	108,1	108,6
25	187,5	189,8
30	335	331
35	580	579,8
40	1 031	1 013
47,26	2 238	2 252

Remarque. — On a :

$$\frac{a_{35^{\circ}} - a_{60^{\circ}}}{a_{35^{\circ}} - a_{76^{\circ}}} = 0,66 \qquad \frac{b_{35^{\circ}} - b_{60^{\circ}}}{b_{35^{\circ}} - b_{76^{\circ}}} = 0,64,$$

soit des valeurs sensiblement égales. On peut donc faire apparaître une seule quantité variable k avec la température. On a en effet :

$$\text{Log } \eta = k (45,64 + C) - 2,625.$$

k prenant successivement les valeurs 0,1116, 0,1028 et 0,0977.

D'autre part, Raman (66) a montré que pour un certain nombre de liquides, la viscosité η était donnée par la formule :

$$\eta = \alpha e^{\frac{\beta}{T}}.$$

T étant la température absolue, α et β des constantes. Nous avons donc recherché si le produit kT était constant, et nous avons trouvé pour valeur 34,4; 34,3 et 34,2, soit sensiblement la même valeur.

L'expression de Raman s'applique donc aux solutions d'arabate de potasse entre 35° et 80° d'une part, 10 et 50 o/o d'autre part, et l'on peut résumer l'ensemble des résultats obtenus par l'équation :

$$\text{Log } \theta = \frac{1564 + 34,3C}{T} - 2,625,$$

d'où :

$$\theta = 0,0723e^{\frac{1564 + 34,3C}{T}}.$$

III. — Variation de la viscosité des solutions d'acide arabique au cours de la neutralisation. — Lorsque l'on ajoute progressivement de la soude à une solution d'acide arabique, la viscosité augmente, puis, dès que l'on a dépassé la neutralité, un excès de soude la fait diminuer. Le phénomène est si marqué que l'on peut s'en rendre compte déjà approximativement rien qu'en agitant les solutions. Nous l'avons étudié quantitativement suivant la technique que nous avons indiquée. Nous donnons figure 8 quelques-unes des courbes obtenues en introduisant des quantités variables de soude, d'ammoniaque, de chaux ou de magnésie dans des solutions d'acide arabique. Dans chaque cas, la concentration était ramenée à 4 o/o par une dilution convenable. La température à laquelle nous avons effectué les mesures était de 17°5.

Toutes ces courbes, sauf la première, correspondent à la même solution d'acide arabique.

Remarques. — 1° La courbe relative à la magnésie a été obtenue au moyen d'un lait de magnésie. Les valeurs obtenues sont sensiblement moins précises que celles correspondant aux autres bases ;

2° A concentrations égales, les solutions d'acide arabique n'ont pas toutes la même viscosité. L'acide arabique n'est donc pas un produit défini, ce que nous avons déjà observé en mesurant le poids équivalent et le pouvoir rotatoire ;

3° Pour une même solution et au moins au début de la courbe, l'addition de bases de même acidité produit les mêmes variations de viscosité. Il y a une différence considérable entre l'action des bases monoacides et celle des bases biacides ;

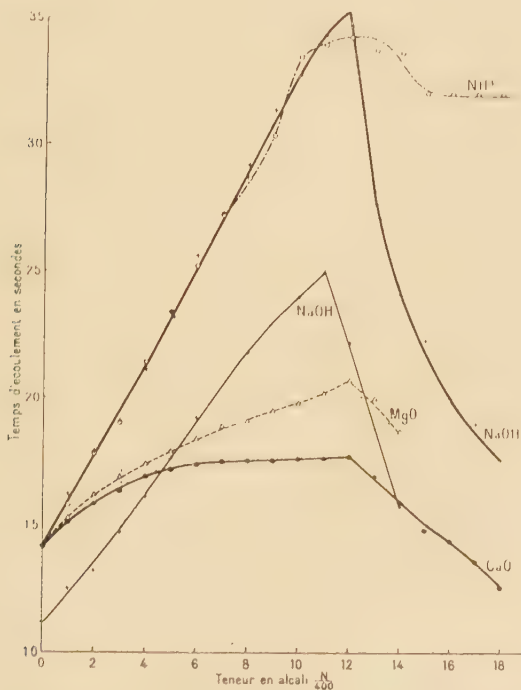


Fig. 8. — Variations de la viscosité de solutions d'acide arabique par addition de différentes bases.

4° Enfin les courbes se composent de deux parties nettement différentes se coupant sous un angle bien marqué, et correspondant à la neutralité comme le montre le virage de la phthaléine du phénol.

ETUDE DES BRANCHES ASCENDANTES. MILIEU ACIDE

Les branches ascendantes de ces courbes ne paraissent pas rectilignes.

Nous avons été conduit à reprendre avec plus de précision leur étude. Nous donnons, par exemple à la figure 9, la reproduction d'une courbe représentant les variations du

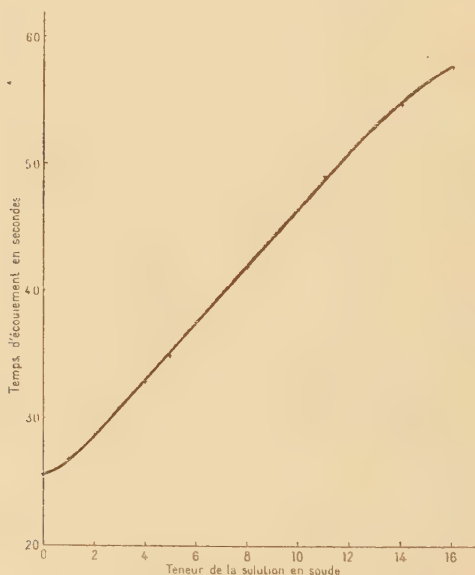


Fig. 9. — Variation de la viscosité des solutions d'acide arabique par addition de soude : détail de la 1^{re} partie.

temps d'écoulement au fur et à mesure de la neutralisation. On peut se rendre compte qu'elle comporte trois parties : une partie centrale rectiligne, une inflexion vers le haut dans la région la plus acide, une, vers le bas, à l'autre extrémité. Les solutions correspondant à cette courbe ont été obtenues de la manière suivante : nous avons préparé une solution d'acide arabique que nous avons partagée en deux

parties égales. Une première moitié a été neutralisée exactement par la soude titrée ; à la deuxième, nous avons ajouté la même quantité d'eau. Nous avons ainsi une solution d'acide arabique et d'arabate de soude de titre égal, soit 0,0745 N. Par des mélanges successifs, nous avons obtenu des solutions renfermant 15 parties d'acide pour une d'arabate, 14 parties d'acide pour deux d'arabate, ... une partie d'acide pour 15 d'arabate. Les mesures ont été effectuées à 35°.

Interprétation de la forme des branches ascendantes. — Pour interpréter les variations de la concentration en ions hydrogène des solutions, nous avons déjà été amené à supposer que les molécules d'acide arabique se dissocient partiellement dans l'eau en ions arabique A^- et hydrogène H^+ et les molécules d'arabate de soude en ion arabique A^- et sodium Na^+ . En première approximation, on peut considérer la dissociation de l'arabate comme complète. La totalité des bases existe donc sous forme d'ions dans la première partie du phénomène. Puisque la courbe de l'ammoniaque et celle de la soude sont confondues et que, au contraire, celle de la chaux, s'écarte des deux premières dès l'origine, il est extrêmement probable que la nature de l'ion positif n'intervient pas et que seule la valence joue un rôle. Il était dès lors logique de tenir compte de tous les ions positifs en solution et en particulier des ions hydrogènes.

Dans ce but, nous avons repris l'étude des solutions d'arabates de soude et d'ammoniaque. Nous avons suivi les variations de la viscosité en fonction des quantités : $[Na^+] + [H^+]$ et $[NH_4^+] + [H^+]$. En supposant la constante de dissociation égale à $1,7 \times 10^{-4}$ pour la courbe de la figure 8 (température 17°) et $5,0 \times 10^{-4}$ pour la courbe de la figure 9 (température 35°), les parties infléchies des courbes disparaissent et la variation du temps d'écoulement devient une fonction linéaire de la teneur en ions positifs. Ces valeurs sont pratiquement identiques à celle $2,0 \times 10^{-4}$ (tempéra-

ture 22°) obtenue par les mesures électrométriques (on ne peut, en effet avoir qu'une évaluation très approximative de la dissociation par ces mesures).

Dans le tableau V nous donnons à titre d'exemple les valeurs correspondant à la figure 9. Dans la quatrième colonne les temps ont été calculés par la formule :

$$t = 22,25 + 522 ([Na^+] + [H^+]),$$

$[Na^+]$ et $[H^+]$ étant exprimés en équivalents. Nous avons obtenu les coefficients de cette formule par l'application de la loi des moindres carrés.

TABLEAU V

Temps d'écoulement d'une solution d'acide arabique partiellement neutralisée.

Concentrations en équivalents $\times 215$		Temps d'écoulement en secondes	
$[Na^+]$	$[Na^+] + [H^+]$	Observé	Calculé
0	1,23	25,6	25,7
1	1,83	26,7	26,7
2	2,56	28,5	28,5
3	3,40	30,4	30,6
4	4,29	32,8	32,7
5	5,22	34,8	34,9
6	6,17	37,4	37,2
8	8,10	41,8	41,9
9	9,08	44,4	44,3
10	10,06	46,4	46,7

Bases diacides. — On peut envisager trois manières différentes d'appliquer les considérations précédentes :

1° On tient compte des ions calcium ou magnésium pour 2 unités et l'on porte en abscisses sur les courbes les quantités : $2[Ca^{++}] + [H^+]$ ou ce qui revient au même : $[A^-] + 2[Ca^{++}] + [H^+]$;

2° On tient compte de tous les ions réellement présents : $[A^-] + [Ca^{++}] + [H^+]$;

3° On ne tient compte que des ions positifs : $[Ca^{++}] + [H^+]$.

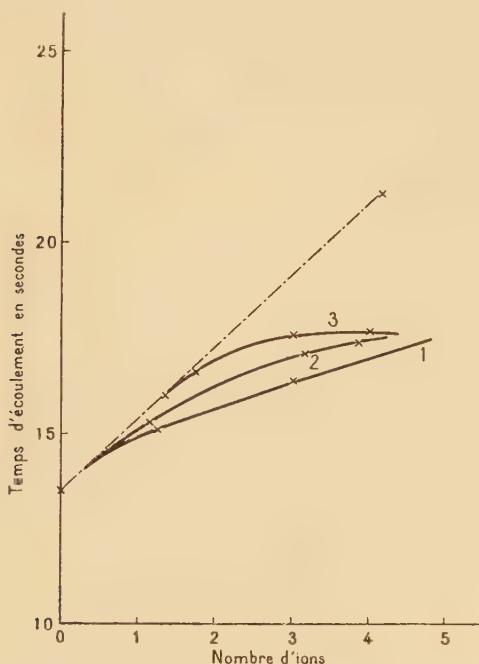


Fig. 10. — Variation de la viscosité des solutions d'arabate de calcium.

en fonction $\left\{ \begin{array}{l} 1. — \text{Des charges totales} \\ 2. — \text{Des ions présents} \\ 3. — \text{Des seuls ions positifs} \end{array} \right.$

(en pointillé : arabate de sodium à la même concentration).

Nous avons effectué les calculs dans les trois hypothèses et en prenant pour la valeur de la constante de dissociation $1,7 \times 10^{-4}$. Nous donnons sur la figure 10 les courbes obtenues dans ces conditions. La droite en traits mixtes correspondant aux points obtenus avec la soude et l'ammoniaque.

On voit que, avec la troisième hypothèse, la courbe correspondant à la chaux vient se confondre au début avec cette droite.

Si maintenant, nous cherchons à interpréter l'inflexion vers le bas qui se produit à l'extrémité supérieure des courbes, nous serons amenés à nous demander si celle-ci n'est pas due à une erreur par défaut dans le calcul des ions métalliques, c'est-à-dire à ce que la dissociation des arabates n'est pas complète, si l'on se place au point de vue d'Arrhénius, ou à ce que l'on n'a pas tenu compte de l'activité des ions, si l'on se place au point de vue de la théorie de Debye et Hückel (24). Un grand nombre de propriétés des électrolytes forts ayant conduit à admettre que la dissociation réelle ou apparente est une fonction de la concentration de la forme $\alpha = K_1 \sqrt{C}$, α étant la dissociation, C la concentration et K_1 , une constante, et supposant que la viscosité reste une fonction linéaire de la fraction d'arabate de soude dissocié, nous avons essayé de calculer les valeurs de α correspondant à la courbe de la figure 9. D'autre part, nous avons calculé également la viscosité en supposant l'existence d'une constante de dissociation, c'est-à-dire en supposant que l'on ait : $\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = K_2$.

K_2 étant une autre constante. Malgré un choix convenable de K_1 et de K_2 , les différences avec les viscosités observées restent supérieures aux erreurs d'expériences; toutefois la loi $\alpha = K_1 \sqrt{C}$ est sensiblement plus approchée que celle qui correspond à la formule d'Arrhénius. D'autre part, les valeurs de α sont de même ordre que celles que l'on observe pour la dissociation d'électrolytes tels que KCl.

En résumé : si, à une solution d'acide arabique ne renfermant aucun sel étranger, on ajoute une certaine quantité de base, insuffisante pour neutraliser la totalité de l'acide, la viscosité ne dépend que de la concentration

réelle ou apparente en ions métalliques libres de la solution. C'est une fonction linéaire de cette quantité.

IV. Variation de la viscosité par addition d'électrolytes. — Les courbes des figures 8 et 9 montrent que l'addition d'un excès d'alcali diminue la viscosité des solutions d'arabates.

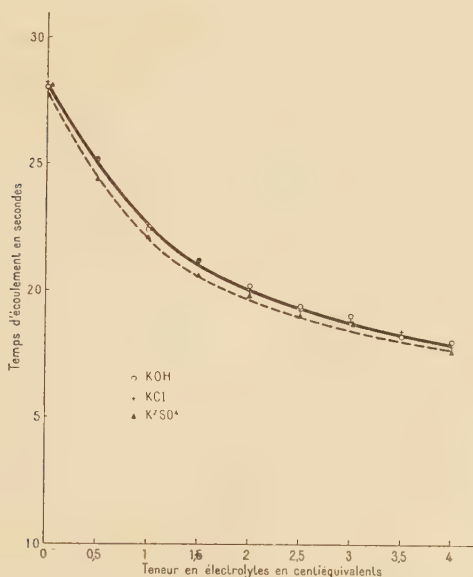


Fig. 11. — Variation de la viscosité d'une solution d'arabate de potasse en fonction de la teneur en électrolytes.

Nous avons repris cette question en comparant l'abaissement produit par la soude, le chlorure de sodium et le sulfate de soude ajoutés en quantité équivalente à une même solution d'arabate de soude. La figure 11 donne les résultats que nous avons obtenus. On peut se rendre compte que les deux premiers électrolytes produisent le même abaissement et que le sulfate est un peu plus actif aux faibles concentrations. D'autre part, la courbe de la figure 8 relative à l'ammoniaque

montre que l'action de cette substance est insignifiante. Il s'agit donc certainement d'un phénomène produit par les ions.

Conductibilité électrique.

MÉTHODE DE MESURE. — La mesure des conductibilités électriques se fait généralement suivant la méthode de Kohlraush, c'est-à-dire en plaçant le vase de mesure dans une des branches d'un pont de Wheatstone et en utilisant du courant alternatif et un téléphone pour apprécier l'égalité. Par suite des réactions qui se produisent entre les différentes parties du circuit, on observe un minimum de son dans le téléphone, mais non l'extinction complète. De ce fait la précision des mesures est très réduite, au moins 10/o. Pour avoir un silence absolu dans le téléphone, il faut éliminer ces réactions. Nous avons utilisé dans ce but le pont double de Wagner suivant le schéma de la figure 12 et réalisé la protection électrostatique des différentes parties.

V est le vase de mesure comportant deux plaques de platine platiné, maintenues sensiblement parallèles et à distance constante, T est un téléphone dont la résistance intérieure est de 8000 ohms; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 des résistances dépourvues de self et de capacité, R_1 , R_2 et R_3 sont des boîtes à fiches de 41 110 ohms, R_4 et R_5 deux résistances fixes de 10 000 ohms, C_1 une capacité variable dont la valeur maximum est de 1/1 000^e de microfarad.

Soit x la résistance à mesurer, y la capacité du vase. Pour avoir un silence parfait dans le téléphone il faut que :

$$\frac{x}{R_1} = \frac{y}{C_1} = \frac{R_2}{R_3} = \frac{R_4}{R_5} .$$

En mettant le téléphone à la terre on réalise d'abord l'équilibre du pont de terre, puis au moyen de l'inverseur I

on réalise le pont ordinaire ; on modifie R_1 et C_1 jusqu'à silence parfait.

Comme source de courant, nous avons utilisé une petite bobine de Ruhmkorf alimentée par du courant continu sous 10 V et interrompu par un trembleur donnant un son audi-

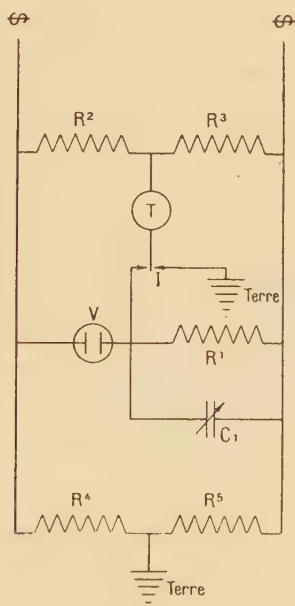


Fig. 12. — Schéma du dispositif pour les mesures de conductibilités électriques.

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , résistances étalonnées sans self ni capacité ; C_1 , capacité variable ; V, vase de mesure ; I, inverseur ; T, téléphone.

ble de hauteur moyenne. A vide, la bobine débitait 0 A. 3 environ sur le circuit secondaire. Pour des valeurs de x voisines de 100 à 10 000 ohms, on peut apprécier une variation de R de 1/5 000°. L'étalonnage des boîtes était garanti à 1/2 000°. Nous les avons vérifiées les unes par les autres et trouvé que l'erreur relative était inférieure à 1/4 000°. Enfin, le vase de mesure était dans un thermostat avec un

thermomètre permettant d'apprécier 0°01. Au cours d'une même série de mesures la température variait au maximum de 0°2. Dans ces conditions, nous avons trouvé que les mesures sur des solutions de chlorure de potassium étaient reproductibles à 1/2 000e près.

Pour obtenir les valeurs absolues, nous avons effectué une série de mesures avec des solutions titrées de chlorure de potassium. En admettant pour ce sel, à la concentration N/100, la valeur $12,24 \times 10^{-2}$ à 18°, et toutes corrections faites de température, dilution, conductivité de l'eau distillée, nous avons obtenu le facteur 0,3809 par lequel il faut multiplier les valeurs trouvées pour avoir les valeurs absolues.

La conductibilité de l'eau distillée variait de 1,8 à 2,1 10^{-6} suivant les expériences.

En tenant compte de la dissymétrie de la source, de l'impossibilité de maintenir R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 , toujours identiques entre eux pour les valeurs très faibles ou très fortes et enfin de l'erreur absolue commise sur ces résistances, nous estimons à 2 ou 3 p. 1000 la précision des valeurs obtenues.

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ. — Dans le calcul des conductibilités des solutions d'électrolytes, on fait le plus souvent intervenir la viscosité. Si le frottement interne des solutions de gomme arabique était dû à une viscosité vraie, il faudrait certainement en tenir compte et l'influence serait considérable puisque la vitesse d'écoulement diminue très rapidement avec la concentration. Mais comme nous l'avons déjà expliqué cette diminution est probablement due, au moins en partie, à de la rigidité. Il était donc nécessaire d'étudier le rôle de ce facteur dans les variations de conductibilité. Sameshima (67) avait déjà abordé la question. Cet auteur, ajoutant de la gomme arabique à des solutions de chlorure de potassium N/10 n'observe pas de modification appréciable de la conductibilité. Malheureusement, Sameshima n'a pas tenu compte de la conductibilité propre de la gomme

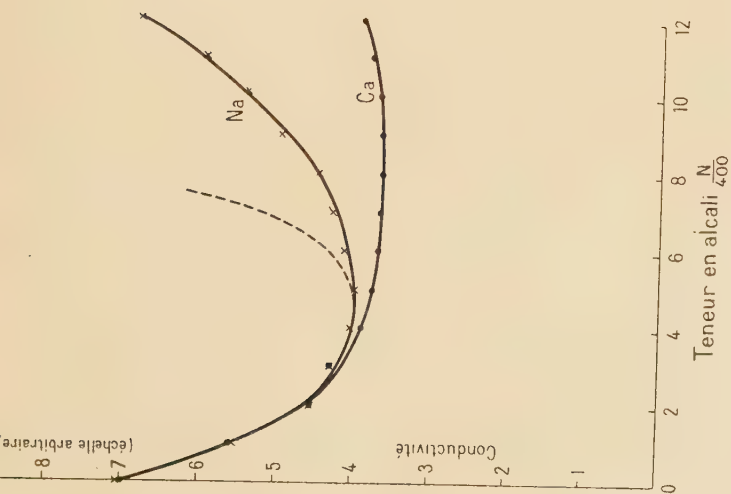


Fig. 13

montrant que l'on ne doit pas faire intervenir la viscosité dans le calcul de la conductibilité électrique.

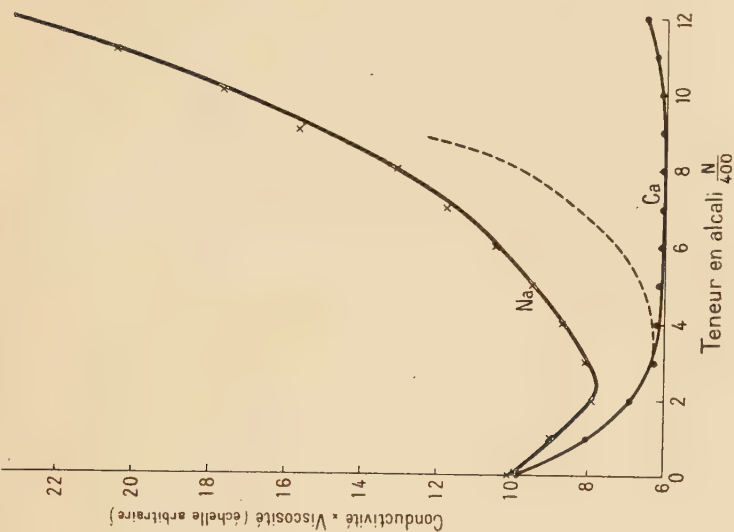


Fig. 14

ajoutée. Ses expériences sont donc difficiles à interpréter. En outre, elles ne nous donnent aucune indication sur les solutions d'arabates exempts de sels étrangers.

Dans ce but, nous avons comparé la conductibilité des solutions d'arabate de chaux et d'arabate de soude. L'ion Na^+ ayant une mobilité très voisine de $1/2$ de Ca^{++} , la conductibilité doit être très voisine, alors que la viscosité, nous l'avons vu, est très différente. Si l'on cherche à comparer des solutions diluées la différence de viscosité est très faible, si l'on opère à solutions plus concentrées, le coefficient d'activité n'est plus négligeable et est beaucoup plus petit pour le sel de chaux que pour le sel de soude. Pour éviter cette difficulté, nous avons comparé les variations de conductibilité d'une même solution d'acide arabe au cours de sa neutralisation par de la chaux et de la soude. Les figures 13 et 14 montrent les résultats obtenus : 1° Sans tenir compte de la viscosité ; 2° En tenant compte de la viscosité (en ordonnées nous avons porté le produit de la conductibilité par le temps d'écoulement à travers un même tube capillaire). On voit que l'allure des courbes de la première figure est tout à fait anormale et surtout qu'elles ne sont pas tangentes, tandis que, ainsi que l'on pouvait s'y attendre celles de la deuxième figure sont bien tangentes. La divergence ultérieure s'expliquant par la différence d'activité. La viscosité nous permet d'ailleurs d'atteindre cette activité ou plus exactement le rapport de l'activité de l'arabate de soude à l'arabate de chaux. Si l'on multiplie les ordonnées des courbes de l'arabate de chaux par ce rapport on obtient la courbe en pointillé. On peut constater qu'elle coïncide jusqu'à une concentration appréciable avec celle de l'arabate de soude dans la deuxième figure et pas du tout dans la première figure.

On peut conclure de ces résultats que la viscosité ne doit pas intervenir dans le calcul de la conductibilité.

CONDUCTIBILITÉ ÉQUIVALENTE DES SOLUTIONS D'ARABATES. —

Nous nous étions proposé de mesurer la mobilité de l'ion arabe en comparant la conductibilité des solutions des différents arabates. En suivant les variations avec la dilution, nous espérons pouvoir extrapoler pour une dilution infinie. Nous avons, en réalité, observé un phénomène tout différent : jusqu'à une concentration $N/100$ environ, la con-

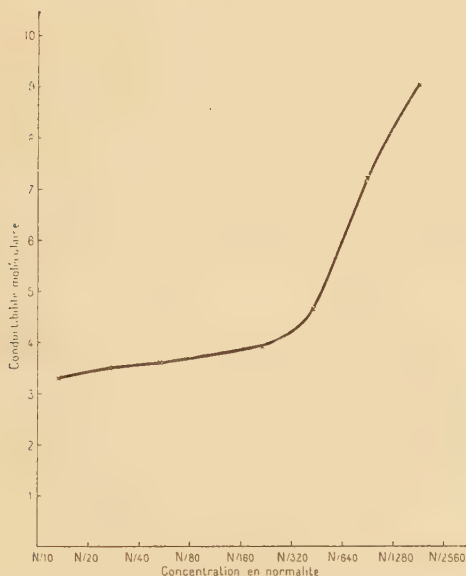


Fig. 15 — Conductibilité équivalente d'une solution d'arabate de soude (Variation avec la dilution).

ductibilité équivalente augmente légèrement et paraît tendre asymptotiquement vers une limite. Mais au-delà de $N/100$ il y a changement brusque et la conductibilité équivalente augmente rapidement, la concavité de la courbe étant tournée vers l'axe des conductibilités. A la dilution $N/5000$ la conductibilité augmente encore très rapidement. Il est donc

impossible d'avoir la conductibilité limite pour une dilution infinie et par suite de connaître par ce procédé la mobilité de l'ion arabique. Nous avons effectué un certain nombre de mesures sur des solutions d'arabates de soude ou de potasse. Elles ne coïncident pas d'une préparation d'acide arabique à l'autre, mais présentent toutes la même allure. A titre d'exemple nous donnons les résultats obtenus pour une solution d'arabate de soude à 15° (tableau VI et figure 15).

TABLEAU VI

Variation de la conductibilité de l'arabate de sodium avec la dilution :

Concentration N	Résistance	Température	Conductibilité équivalente à 15°
0,06	192,5	15°23	$3,283 \times 10^{-2}$
0,03	359,0	15°42	3,508
0,015	697,4	15°49	3,603
0,0075	1 335	15°58	3,748
0,00375	2 533	15°68	3,923
0,00187	4 230	15°78	4,636
0,000937	5 382	15°84	7,245
0,000469	8 390	15°90	9,130

Remarque. — Lorsque l'on effectue des dilutions, la conductibilité n'atteint pas immédiatement sa valeur. Elle croît pendant quelques minutes. Si le vase de mesure est monté sur le pont et que l'on fasse passer le courant, l'équilibre final est atteint plus rapidement tout en restant identique. Pratiquement, nous avons toujours fait fonctionner l'appareil 15 minutes avant de faire la mesure définitive.

CONDUCTIBILITÉ ÉQUIVALENTE DES SOLUTIONS D'ACIDE ARABIQUE. — Bien que l'impossibilité d'obtenir directement la mobilité de l'ion arabique rendit les calculs moins précis, il

était intéressant d'effectuer des mesures sur les solutions acides. Les résultats obtenus sont encore plus complexes qu'avec les arabates.

Tout d'abord la conductibilité varie avec le temps, c'est

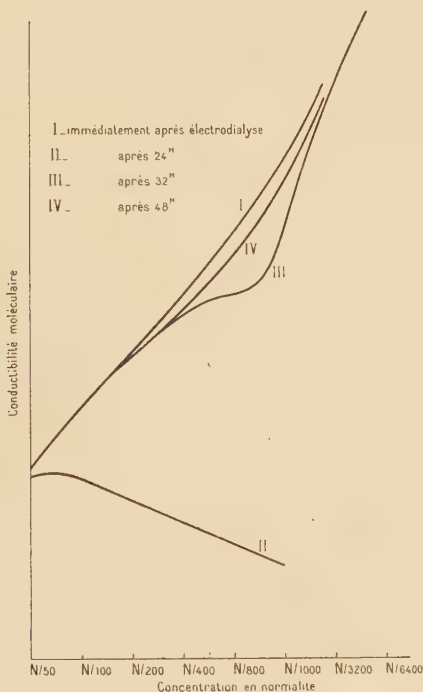


Fig. 16. — Conductibilité équivalente d'une solution d'acide arabique (Variation avec la dilution).

ainsi que pour une solution de concentration N/140 la conductibilité est passée de la valeur 2,037 à la valeur 2,075 en 2 heures 1/2, tandis que la température passait de 19°01 à 19°. Si l'on veut donc obtenir une suite de nombres présentant une signification précise, il est nécessaire de faire toutes les mesures se rapportant à une même solution en un

temps très court. Or, si l'on veut effectuer des mesures précises, il faut aussi que la température du vase de mesure soit parfaitement égale à celle du thermostat ce qui ne peut être réalisé qu'après 10 à 15 minutes au minimum. Il est donc impossible de tracer une courbe de dilution d'acide arabique avec une erreur inférieure à 2 ou 3 o/o. D'autre part, si à 19° la variation de conductibilité est sensible, à 30 ou 40° elle doit être très rapide, de telle sorte qu'au cours même de la préparation il doit se produire des variations considérables. Nous retrouvons ici les arguments que nous avons donnés au sujet de la préparation de l'acide arabique et la nécessité d'opérer vite et à basse température. Pour suivre les variations au cours du temps, nous avons été amené à préparer une solution aussi peu altérée que possible. Par une surveillance continue de l'appareil à électrodialyse en augmentant le courant d'eau de refroidissement et en maintenant constamment conducteur le liquide de dialyse par addition en quantité appréciable d'une solution d'acide arabique préparée antérieurement, nous sommes arrivé à abaisser le temps à 2 heures 1/2, la température n'ayant atteint 27° que quelques minutes et étant le plus souvent restée comprise entre 20 et 22° les courbes de la figure 16 montrent les résultats de mesures de conductibilité obtenus avec cette solution. On peut constater que les variations au cours du temps sont considérables.

Quoi qu'il en soit, il est évident qu'il est impossible d'obtenir avec de pareilles courbes une constante de dissociation ; cela ne signifie pas qu'elle n'existe pas mais qu'il se produit à une dilution suffisante, une transformation qui vient empêcher son évaluation. Puisque même avec les précautions prises, il se produit des altérations au cours de la préparation, il était intéressant d'étudier les arabates sans passer par l'électrodialyse. Nous avons donc préparé des solutions par dialyse simple, suivant les conditions que nous avons déjà exposées à propos des mesures de pouvoir

rotatoire. La variation de la conductibilité avec la dilution présente les mêmes phénomènes que pour les solutions préparées par électrodialyse puis neutralisation. Toutefois l'augmentation aux grandes dilutions est un peu moins rapide.

Diffusion.

Nous avons déjà indiqué (dissolution de la gomme arabe, chapitre I) qu'au cours de la diffusion de cette substance, il se formait trois couches différentes. La gelée que nous avons isolée constitue la couche inférieure. Nous nous sommes proposé de rechercher les conditions de formation de la surface de séparation supérieure. Dans ce but, nous avons étudié la diffusion de l'acide arabe et des arabates.

Nous rappellerons tout d'abord rapidement les principales lois de la diffusion. Loi de Fick (30) : la vitesse de diffusion d'une substance à travers une surface est proportionnelle à la différence de concentration entre les deux zones contiguës, toutes choses étant égales d'ailleurs.

Formule de Nernst (58) : c'est la traduction analytique de la loi de Fick, soit c la concentration, t le temps, x l'abscisse d'un point dans une direction donnée et D une constante (appelée constante de diffusion) on a la relation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} .$$

Dans le cas d'un électrolyte la formule est naturellement plus complexe puisqu'il existe généralement en solution, à la fois des molécules non dissociées et des ions, mais dans le cas où la dissociation peut être considérée comme complète, Nernst a montré que la formule s'appliquait encore. En effet, si les ions n'ont pas la même vitesse de déplacement, il se crée un champ électrostatique entre les ions positifs et les

ions négatifs. Ce champ accélère la vitesse des ions les plus lents et diminue celle des plus rapides, il se crée rapidement un équilibre, tous les ions diffusant avec la même vitesse. Si au fond d'un long tube rempli de solvant pur on place un excès de substance solide, il s'établit au bout de quelques temps (un ou deux jours en général), une distribution telle que la concentration décroît exponentiellement le long du tube. La diffusion ne se produit alors qu'extrêmement lentement. Ces vues théoriques ont été vérifiées expérimentalement par un certain nombre d'auteurs parmi lesquels nous citerons : Ohlrm (61) et Thovert (75).

Dans le cas particulier de la gomme arabique, de l'acide arabique, ou des arabates, le seul travail sur la diffusion est celui de Graham (39) ; mais cet auteur, on le sait, a étudié non la diffusion libre, mais la diffusion à travers les membranes.

Nos expériences ont porté à la fois sur l'acide arabique et sur l'arabate de soude. Qualitativement, les résultats que nous avons obtenus sont identiques ; après 3 jours, il se forme une surface de séparation dans tous les cas. Nous n'avons pas cru devoir étudier le phénomène quantitativement, dans le cas de l'acide arabique à cause de l'hydrolyse. Dans le cas de l'arabate de soude, au bout de quelques jours, la concentration décroît exponentiellement dans les deux couches, mais la vitesse de diffusion est plus grande dans la couche inférieure que dans la couche supérieure. Si l'on représente les variations de la concentration par une courbe, celle-ci présente une discontinuité au niveau de la surface de séparation. La sensibilité de notre méthode ne nous permet pas d'ailleurs de savoir si les deux courbes se raccordent exactement ou si au contraire il se produit une variation brusque de la concentration lorsque l'on traverse la surface de séparation.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Expériences qualitatives : au fond d'un tube à essai nous avons placé une couche de 1 cm. 5 à 2 cm. d'une solution très concentrée d'acide arabique ou d'arabate de soude (35 à 40 o/o); puis nous avons rempli le tube à essai avec de l'eau distillée en ayant soin d'éviter tout mélange avec la solution d'arabate. Pour avoir une limite de séparation nette, nous avons utilisé l'artifice

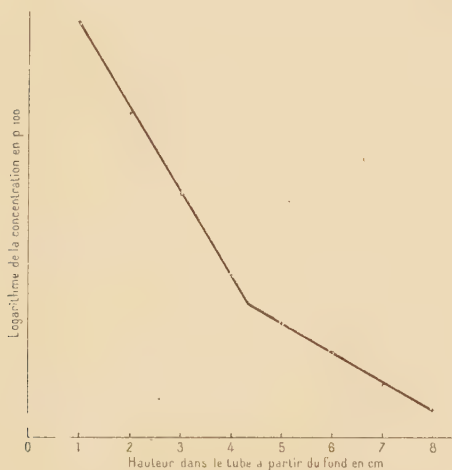


Fig. 17. — Variation de la concentration avec le niveau au cours de la diffusion de l'arabate de sodium.

suivant : l'extrémité d'une pipette effilée est fermée par un tampon de coton peu serré; le tout est placé dans le tube à essai, la partie inférieure du coton effleurant la solution d'arabate. La pipette est remplie d'eau distillée, celle-ci s'écoule lentement à travers le coton, il suffit alors de retirer très doucement la pipette : on ajoute quelques gouttes de toluène, obture le tube et abandonne le tout. Au bout de quelques heures, la surface de séparation s'estompe et disparaît. Vers le deuxième jour, et au-dessus de la région qu'oc-

cupait la surface de séparation primitive, il se forme un anneau très net. Celui-ci est mobile et se déforme à la moindre inclinaison du tube, mais reprend sa position primitive dès que l'on replace le tube verticalement. Il s'élève lentement tout en gardant ces caractères, puis paraît se fixer vers le sixième ou septième jour. Ce sont, en somme exactement les phénomènes que nous avons décrits à propos de la dissolution et de la diffusion de la gomme entière.

Recherches quantitatives : Pour mesurer la concentration aux différents niveaux, il était nécessaire de pouvoir opérer sur de très petites prises d'essais. Nous avons utilisé dans ce but, la mesure de l'indice de réfraction au réfractomètre d'Abbe, après avoir déterminé la loi de variation de cette grandeur avec la concentration.

Nous avons ainsi constaté que l'indice de réfraction des solutions d'arabate de sodium est une fonction linéaire de la concentration, n étant l'indice pour la raie jaune du sodium (0 μ 589) et C la concentration en o/o, on a :

$$n = 1,3330 + 0,001493 C.$$

La formule a été vérifiée jusqu'à la concentration de 30 o/o.

Nous avons effectué nos prélèvements avec des tubes de verre très effilés et à des niveaux différents dans les tubes, en ayant soin d'opérer successivement de haut en bas ; quelles que soient, en effet, les précautions observées, chaque prélèvement cause un trouble dans toute la région située au-dessus et au niveau du prélèvement.

La courbe de la figure 17 donne à titre d'exemple les résultats obtenus avec une solution d'arabate de sodium après 15 jours de diffusion. En abscisse, nous avons porté les hauteurs et en ordonnée le logarithme de la concentration. Si la diffusion avait été normale, la courbe aurait été une droite. On peut constater sur la figure que les points se trouvent sensiblement sur deux segments de droite nette-

ment différents. Nous ajouterons que le point d'intersection correspond à l'anneau. Celui-ci est donc une surface séparant deux solutions dans lesquelles l'arabate de soude possède des propriétés différentes,

A titre de contrôle, nous avons examiné au microscope les prélèvements effectués au niveau de la surface de séparation après coloration au violet de gentiane, nous n'avons observé la présence d'aucune colonie microbienne, enfin nous avons vérifié que l'arabate de soude ne s'était ni acidifié (solution neutre) ni hydrolysé (absence de pouvoir réducteur).

CHAPITRE III

ACIDE MÉTAGUMMIQUE

Frémy (32), le premier, a constaté que la déshydratation profonde de l'arabine modifiait cette substance, la transformait en un mucilage gonflant dans l'eau sans se dissoudre et qu'il a appelé acide métagummiq. Ce mucilage se redissout dans les solutions alcalines en redonnant l'arabine primitive. Frémy prépare l'acide métagummiq., soit en versant une solution de gomme arabique dans l'acide sulfurique pur, soit en traitant la gomme par l'acide oxalique et la chaleur, soit enfin en la chauffant directement. Gelis (35) a montré que cette dernière transformation s'effectuait sans perte d'eau et, d'autre part, qu'il suffisait d'une ébullition prolongée du mucilage dans l'eau pour retrouver la solution de gomme primitive. Nous avons repris rapidement l'étude de ce composé.

Préparation. — 1° Action de la chaleur. — Lorsque l'on chauffe de la gomme à 150°, elle devient légèrement brunnâtre ce qui est l'indice d'une altération. D'autre part, le mucilage que l'on obtient en traitant ensuite par l'eau renferme des cendres. La simple action de la chaleur ne donne donc pas directement l'acide métagummiq. et le produit obtenu est impur.

2° Action de l'acide sulfurique. — Le procédé de Frémy consiste à verser avec précautions une solution de gomme arabique concentrée sur de l'acide sulfurique pur en évitant le mélange des deux liquides. A la surface de séparation, il se produit un précipité blanchâtre. Cette opération est

extrêmement délicate, la moindre agitation provoquant un noircissement intense. Il nous a d'ailleurs été impossible d'obtenir ainsi un produit incolore ; de plus, remis en suspension, l'acide métagummiq.ue réduit toujours la liqueur cupro-potassique. Il en est de même du produit obtenu par action de l'acide oxalique.

3^o En discutant la méthode de Neubauer pour la préparation de l'acide arabique, précipitation par l'alcool d'une solution acide de gomme arabique, nous avons déjà indiqué qu'un contact prolongé du précipité et de l'alcool insolubilisait l'acide arabique. Nous avons été amené à utiliser cette propriété pour préparer l'acide métagummiq.ue. Le précipité obtenu à partir d'une solution de gomme entière est impur. D'autre part, Neubauer (59) avait déjà remarqué que les solutions d'acide arabique pur ne précipitaient pas par l'alcool. Il est donc inutile de préparer l'acide arabique par électrodialyse. Nous préconisons le procédé suivant qui nous a permis d'obtenir un produit à la fois exempt de cendres et ne réduisant pas la liqueur cupro-potassique.

Dialyser une solution de gomme arabique contre de l'eau distillée jusqu'à élimination du pouvoir peroxydant, ajouter 5 o/o d'acide chlorhydrique et une quantité suffisante d'alcool pour obtenir un précipité cailleboté. Décant. er le liquide surnageant, laver le coagulum, puis l'introduire dans un appareil à épuisement continu (un Soxhlet par exemple), l'épuiser par l'alcool en distillant ce solvant sur de la potasse pour fixer l'acide chlorhydrique entraîné. Au bout d'une demi-heure arrêter l'opération, extraire le coagulum qui a durci partiellement, le pulvériser, le replacer dans l'appareil et épuiser de nouveau pendant une heure. Le produit ainsi obtenu, mis en suspension dans l'eau, ne devra ni précipiter par le nitrate d'argent (nous avons vérifié que l'addition d'une trace de chlorure était décelable dans ces conditions), ni réduire la liqueur cupro-potassique.

4^o Enfin, il suffit de laisser évaporer à l'air libre une solution d'acide arabique pour que le résidu devienne insoluble

dans l'eau. Mais la substance obtenue est toujours fortement réductrice.

Propriétés. — L'acide métagummique obtenu par évaporation se présente sous forme de petites écailles dures, cassantes, analogues à des larmes de gomme adragante. Elles sont toujours douées de biréfringence. Ce phénomène pourrait être dû à ce qu'elles adhèrent fortement aux parois du récipient où se produit la dessiccation (nous avons observé quelquefois que les cristallisoirs étaient brisés au cours de cette opération); même en évaporant des gouttes de solution sur le mercure, les lamelles obtenues sont toujours douées de biréfringence, racornies, très fragiles, éclatant parfois spontanément. Lorsque cette opération est conduite très lentement, on observe un épaissement régulier des solutions qui passent insensiblement de l'état liquide à l'état pâteux, puis solide, sans qu'à aucun moment il existe simultanément deux phases en contact.

L'acide métagummique obtenu par évaporation ou précipitation, pur ou impur, est entièrement insoluble. Il se gonfle au sein de l'eau en absorbant environ 5 ou 6 fois son poids de liquide et en donnant une gelée. Par agitation, cette gelée se met facilement en suspension, mais quelques minutes de repos suffisent pour que la totalité des substances organiques se soit de nouveau déposée. Dans les solutions alcalines, il se produit immédiatement une peptisation et le produit obtenu se redissout complètement.

Pour voir si la substance ainsi obtenue était bien identique à l'arabate dont nous étions partis, nous avons comparé leurs pouvoirs rotatoires. Ceux-ci sont sensiblement identiques. Dans une expérience par exemple, nous sommes partis d'une solution d'arabate de sodium ayant un pouvoir rotatoire de $-38^{\circ}35'$. Après gélification, puis peptisation, le pouvoir rotatoire était de $-37^{\circ}55'$, soient des valeurs identiques, aux erreurs d'expérience près. Il est donc extrêmement

probable que le produit de peptisation de l'acide métagummi-
que est bien un arabate comme l'imaginait Frémy.

Les suspensions d'acide métagummi-
que présentent des propriétés acides. Elles font virer dans leur nuance acide
tous les indicateurs de pH pour lesquels la zone de virage
est supérieure à pH : 3, notamment en jaune le bleu de thy-
mol. Il faut ajouter une certaine quantité d'alcali pour faire
virer l'indicateur. Rapportée à la substance sèche, cette quan-
tité correspond à un poids équivalent de 1 500 à 1 800 envi-
ron ; c'est-à-dire analogue à celui de l'acide arabe.
D'autre part tant que la neutralisation ne s'est pas produite,
la substance reste à l'état de gelée et il ne se dissout aucune
trace de matière organique. Le virage de l'indicateur (phénol-
phtaléine ou rouge de phénol) se produit brusquement et
brusquement, en même temps, la gelée se peptise et passe en
solution.

Les suspensions partiellement neutralisées sont peu sta-
bles. C'est ainsi qu'à 35°, une suspension aux trois quarts
neutralisée a perdu la moitié de sa viscosité en moins d'une
heure. La vitesse de peptisation est d'autant plus grande que
l'on se rapproche de la neutralité. Les suspensions d'acide
métagummi-
que pur sont également instables, mais la vitesse
de peptisation est beaucoup plus faible. C'est ainsi, par
exemple, qu'une suspension n'a perdu dans une expérience,
la moitié de sa viscosité qu'en une quinzaine de jours. Nous
devons ajouter qu'en même temps, cette suspension a acquis
des propriétés réductrices. Mais il est probable que cette
dernière transformation était due à un phénomène secon-
daire : l'hydrolyse spontanée de l'acide arabe formé aux
dépens de l'acide métagummi-
que. Nous verrons en effet que
les gelées de gomme de cerisier, qui ne se peptisent pas,
ne deviennent pas non plus réductrices.

Nous n'avons aucune idée de la nature de la transforma-
tion acide arabe → acide métagummi-
que. Tout ce que
nous pouvons dire, c'est qu'il ne s'agit pas d'une lactonisa-

tion. En effet, dans ce cas, les suspensions ne seraient pas acides, l'addition d'alcali correspondrait à une peptisation progressive ; enfin, la différence de poids entre une molécule d'acide arabique et une d'arabate correspondrait à une molécule d'eau et au remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome métallique. Or, nous avons montré que l'aug-



Fig. 18. — Variation de la viscosité d'une suspension d'acide métagummique en fonction de la teneur en soude.

mentation de poids correspond seulement à cette dernière substitution.

Enfin, nous avons constaté que les particules d'acide métagummique se gonflaient au fur et à mesure de la neutralisation. Nous avons étudié le phénomène quantitativement en mesurant au viscosimètre à 35° le temps d'écoule-

ment d'une suspension. Les mesures sont peu précises. Cela tient d'une part, à ce que la suspension se dépose plus ou moins pendant le temps d'une mesure; d'autre part, à ce que l'on ne peut multiplier les opérations pour obtenir des moyennes, surtout lorsque l'on approche de la neutralité, parceque la gelée se peptise rapidement. La figure 18 donne les résultats obtenus avec une suspension renfermant $1/30^e$ de son poids d'acide métagummique desséché. Nous avons porté en abscisse le nombre de centimètres cubes de soude décinormale contenue dans 15 cm^3 de suspension et en ordonnées le temps d'écoulement à 35^0 . La variation de la viscosité en fonction de la teneur en alcali est approximativement linéaire.

CHAPITRE V

GELÉE EXTRAITE DE LA GOMME ARABIQUE

Nous avons vu, à propos de la dissolution de la gomme arabique, qu'en maintenant un morceau de gomme d'origine quelconque, par un nouet de tarlatane, à la surface d'un vase rempli d'eau distillée, on isolait dans le nouet une substance incolore d'aspect gélatineux. C'est cette gelée que nous avons sommairement étudiée et dont nous nous proposons d'indiquer quelques-unes des propriétés.

La gelée, lavée dans le nouet avec de l'eau distillée jusqu'à élimination complète de substance soluble, occupe un volume généralement identique à celui du morceau de gomme dont on est parti, mais quelquefois un peu plus petit. Cette gelée représentant de 3 à 18 0 00 de la gomme primitive (voir chapitre 1^{er}) est donc très riche en eau, 99 0 0 en moyenne. Sa consistance est variable. Tantôt elle se présente en blocs d'une forme définie et d'une consistance voisine de celle d'un fragment de gélatine gonflé dans l'eau, tantôt le bloc se déforme sous son propre poids : quelquefois même au moment où l'on retire le nouet, la gelée s'étire à travers les mailles de la tarlatane et se transforme en une substance filante.

La gelée est insoluble dans l'eau, ou du moins très peu soluble, puisqu'on l'obtient comme résidu d'épuisement par ce solvant. Si on l'agite énergiquement dans l'eau, on fractionne les blocs en nombreux petits fragments et l'on obtient une suspension instable qui se dépose rapidement. Si l'on effectue la même opération avec une solution diluée de soude

ou de potasse, la gelée paraît se peptiser. En tous cas la suspension est stable et l'addition d'un excès d'acide ne produit pas de précipité.

La gelée de gomme arabique est très légèrement acide et renferme une quantité de cendres variant de 2 à 3 o/o de la substance sèche. L'électrodialyse effectuée dans le même appareil et dans les mêmes conditions que pour les solutions de gomme arabique donne un produit ayant le même aspect et la même consistance que la gelée, mais dépourvu de cendre.

Cette nouvelle substance présente des propriétés acides marquées; elle fait virer au rouge le tournesol et le rouge de méthyle, au jaune le rouge de phénol et le bleu de thymol. En présence de phénol-phtaléine, il faut ajouter une certaine quantité d'alcali pour faire virer l'indicateur. Le virage se produit lentement parce qu'il faut attendre la diffusion de l'alcali à l'intérieur des particules de gelée; mais il est net, en ce sens que l'indicateur vire définitivement dès que l'on ajoute une trace d'alcali en excès. Si l'on veut effectuer un titrage, il est préférable d'utiliser le rouge de phénol dont le virage au voisinage de pH.7 est insensible à l'anhydride carbonique de l'air et se produit aussi nettement. Au cours d'une expérience, nous avons trouvé qu'il fallait ajouter 1 cm³ 11 de soude normale pour neutraliser une suspension renfermant 1 g. de gelée desséchée. Cela correspond à un poids équivalent de 900 environ. En ajoutant alors un excès de soude de manière à obtenir une concentration en alcali de N/15 et en titrant au bout de 18 heures cet excès, nous avons retrouvé la même capacité de saturation. Le virage dans ces conditions se fait d'ailleurs beaucoup plus rapidement. Au cours de cet essai, nous avons constaté que l'action de la soude fait gonfler les particules de gelée. Au moment du titrage, elles paraissaient réunies en une masse unique d'aspect gélatineux. En faisant tourner le liquide aqueux supérieur, au moyen d'une baguette, la couche inférieure ne

s'est pas séparée, mais s'est réunie au centre en prenant une forme arrondie. Dès que l'agitation a cessé, elle s'est étalée de nouveau. En agitant l'ensemble, nous avons obtenu une suspension paraissant homogène, mais dans laquelle l'addition de rouge de phénol, puis d'un excès d'acide a fait réapparaître des globules qui se décolorent rapidement. Il semble donc que la gelée ne se peptise réellement pas dans les alcalis, mais qu'elle y perde une grande partie de sa rigidité.

La gelée de gomme arabique ne se redissout ni ne se gonfle dans les solutions concentrées de gomme arabique. C'est un fait inattendu car, lorsque l'on traite directement un morceau de gomme entière par une quantité restreinte d'eau de manière à obtenir une solution très concentrée, la gelée est entraînée dans la partie soluble. Dans certains cas, l'ensemble constitue une masse filante unique occupant un volume 5 ou 6 fois plus grand que le morceau de gomme primitif; si l'on cherche à décanter cette masse d'un récipient dans un autre, le transvasement se fait d'un bloc sans qu'il soit possible de l'interrompre autrement que par une action brutale. D'ailleurs cette masse est douée de rigidité. C'est ainsi que les bulles d'air qu'elle renferme parfois ne se déplacent nullement ce qui aurait lieu nécessairement dans un liquide dépourvu de rigidité même si sa viscosité était très élevée. En somme on paraît être en présence de gelée très gonflée formant une masse unique se déformant sous son propre poids, rigide, mais élastique. Si l'on agite fortement une telle masse avec de l'eau distillée, on obtient un liquide fortement opalescent.

DEUXIÈME PARTIE

GOMME DE CERISIER

Très peu d'auteurs ont étudié la gomme de cerisier. Le premier travail que nous ayons trouvé est celui de Vauquelin (81) qui signale dans la gomme de pays, la présence de cendres et, d'une fraction insoluble dans l'eau. Guérin (40) appelle cérasine ce constituant de la gomme de cerisier. Il montre que c'est un produit ternaire ayant une composition centésimale voisine de celle de l'arabine sinon identique. Enfin, il établit l'existence de calcium dans les cendres. Nous avons déjà indiqué que Frémy (32) identifiait la cérasine et l'acide métagummique. Pour Garros (34) par contre, la cérasine serait une combinaison de tannin et d'acide céra-bique (il appelle ainsi la fraction soluble de la gomme de cerisier), l'acide céra-bique diffère justement de la gomme arabique par le fait qu'elle précipite avec le tannin. Nous ne retiendrons de ces faits que deux propriétés de la gomme de cerisier : l'existence d'une fraction insoluble (cérasine) et la présence de cendres. Nous ne nous sommes proposé en effet que d'étudier la nature de combinaisons existant entre les bases et la cérasine. Accessoirement, nous décrirons rapidement quelques observations relatives à l'existence d'une structure dans cette dernière substance.

La gomme de cerisier se présente généralement sous forme de morceaux plus ou moins arrondis analogues à ceux de gomme arabique, mais presque toujours souillés de fragments d'écorce. Il est très rare de rencontrer des morceaux incolores ; le plus souvent ils sont rouge-rubis et translucides.



Fig. 19, grossissement 2.

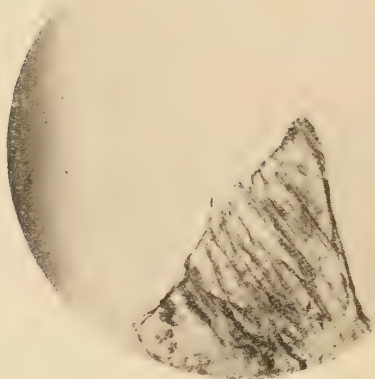


Fig. 20, grossissement 2.

Fig. 19 à 22. — Différents aspects

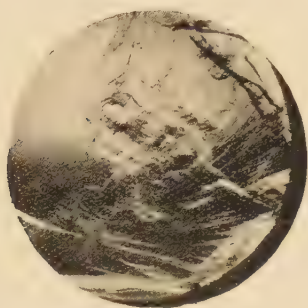


Fig. 21, grossissement 2.

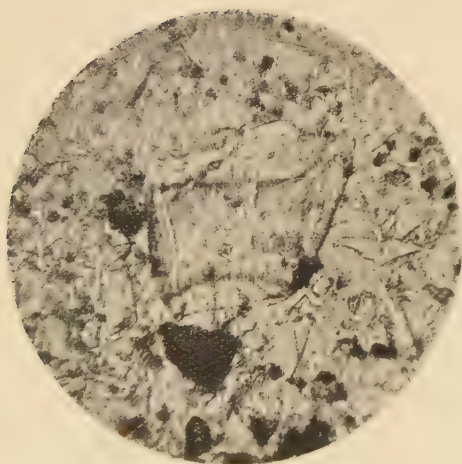


Fig. 22, grossissement 80.

atillons de gomme de cerisier.

Si l'on casse un morceau de gomme, on s'aperçoit que la partie colorée forme une simple couche extérieure très mince et que l'intérieur est sensiblement incolore. C'est à partir de cette fraction incolore que nous avons préparé la cérasine pour nos recherches.

Structure.

Lorsque l'on place un morceau de gomme de cerisier dans l'eau distillée, il se gonfle. Mais cette hydratation ne se produit pas régulièrement et la forme extérieure se modifie. Il se produit notamment une fragmentation en blocs limités par des surfaces grossièrement planes. Les blocs restent d'ailleurs souvent soudés entre eux ; quelquefois même, il se produit de simples fendillements. La décomposition paraît se faire suivant des plans parallèles, et, lorsque le morceau présente une dimension plus développée que les autres, perpendiculairement à cette direction. En somme on a l'impression que dans le morceau de gomme primitif, les fragments existent sous forme de disques empilés les uns sur les autres.

Nous verrons plus loin que si l'on introduit de la cérasine dans une solution saline, elle se rétracte plus ou moins fortement. Nous nous sommes servi de cette propriété pour limiter le gonflement et empêcher les blocs de se séparer les uns des autres. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en plaçant de la gomme à macérer dans une solution de sulfate de soude à 8 o/o. Dans ces conditions, le fractionnement est très faible, mais les morceaux de cérasine présentent une structure feuilletée très nette. Nous donnons figures 19 et 20, deux reproductions photographiques sous le grossissement 2 de deux échantillons ainsi traités. Ces reproductions ne donnent d'ailleurs qu'une idée très imparfaite de ce que l'on peut observer à l'œil nu, parce que, dans

ces conditions, le moindre déplacement fait défiler les plans successivement devant l'œil. On se rend compte alors que chaque morceau est entièrement lamellaire. La figure 21 est relative à un morceau de cérasine ayant séjourné accidentellement 5 jours dans la solution de sulfate de soude à 8 o/o et à une température moyenne de 30° à 32°. Il s'est considérablement ramolli sans augmenter sensiblement de volume et épouse la forme de la cuve où nous l'avons placé pour le photographier. La torsion qu'il subit ainsi fait apparaître beaucoup plus nettement la structure feuilletée.

La distance des plans que l'on aperçoit à l'œil paraît être de 1 à 2 dixièmes de millimètre. Elle est en réalité beaucoup plus petite. Nous avons en effet mis à gonfler de la poudre de gomme dans l'eau distillée et nous l'avons examinée au microscope. La structure feuilletée apparaît encore comme on peut s'en rendre compte sur la reproduction à 80 diamètres de la figure 22. Comme dans l'examen à l'œil nu, la structure est beaucoup plus nette, lorsque l'on déplace lentement le fragment examiné dans le champ du microscope. La distance des plans semble au plus égale à 10 μ .

Il est probable qu'il faut rattacher à la structure feuilletée de la cérasine, l'existence, dans la gomme de cerisier, d'une biréfringence accidentelle négative par étirement, phénomène découvert par Ambronn (2).

Nature de la combinaison entre la partie minérale et la partie organique.

De même que les propriétés de la gélatine *en solution* s'expliquent, comme nous l'avons déjà dit, en admettant sa combinaison avec les bases et les acides, suivant la loi des proportions définies; de même le gonflement de la gélatine à l'état de gel peut s'expliquer par cette même loi (Procter et Wilson (65)). De nombreuses expériences de Lœb (51)

sont venues confirmer cette théorie. Il était donc naturel de supposer que les combinaisons des bases avec l'arabine et la cérasine étaient de même nature ⁽¹⁾. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tout d'abord recherché l'action des acides sur des gelées de cérasine, et nous avons constaté que l'on pouvait ainsi séparer la fraction minérale et la fraction organique, puis que la gelée obtenue faisait virer, dans leur nuance acide, tous les indicateurs dont la zone de virage était inférieure à pH3, qu'il fallait ajouter des quantités équivalentes de base monoacide ou diacide pour ramener à la teinte primitive et que celles-ci étaient proportionnelles à la quantité de gelée, enfin que l'augmentation de poids de la gelée correspondait au remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de métal monovalent.

La nature de la combinaison de la partie organique de la cérasine et des bases est donc identique à celle de l'arabine et des bases. Cette fraction est un acide vrai. Nous proposons pour cette substance le nom d'acide cérasique qui rappelle à la fois son origine et sa principale propriété. La cérasine est donc un mélange de cérasates ou plus exactement un sel mixte de l'acide cérasique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Action des acides sur la cérasine. — Deux prises d'essai de gelée pesant environ 5 gr. ont été mises à macérer respectivement dans une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'acide acétique à 10 o/o. Les solutions acides ont été décantées et renouvelées toutes les 24 heures jusqu'à ce que, après neutralisation par l'ammoniaque, il ne se pro-

(1) Nous ferons remarquer que c'est encore la loi des proportions définies qui règle les combinaisons des bases minérales avec l'amidon (Tryller (79)) ou même des gels purement minéraux comme les permutes (Freundlich (33)).

duise plus de précipitation par l'acide oxalique (absence de calcium). Les prises d'essai ont alors été lavées dans l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au rouge de méthyle, puis séchées dans des capsules tarées, pesées et enfin calcinées, le poids de cendre était inférieur à 1 p. 5.000.

Action de la cérasine dépourvue de cendre sur les indicateurs colorés. — De crainte qu'une certaine quantité d'acide étranger ne puisse être retenue par la gomme, après le traitement par ces derniers, nous avons fait l'élimination des cendres par électrodialyse, dans l'appareil que nous avons décrit plus haut. De la gomme de cerisier a été réduite à l'état de poudre passant à travers un tamis de soie ayant 30 mailles au centimètre. Cette poudre a été mise à macérer dans l'eau distillée où elle s'est gonflée ; plusieurs décantations et lavages successifs l'ont débarrassée des matières organiques solubles. Après six heures d'électrodialyse, elle ne renfermait plus de quantité appréciable de cendres. Nous nous sommes assurés qu'elle ne réduisait pas la liqueur cuproalcaline. Notons à ce sujet que la suspension aqueuse de cérasine acide est beaucoup plus stable que les solutions d'acide arabique. Le pouvoir réducteur n'est décelable qu'après 45 à 50 jours. La résistance aux acides minéraux est aussi plus forte et la suspension obtenue par lavage à l'acide chlorhydrique n'est pas réductrice.

La suspension obtenue par électrodialyse décolore la phénolphtaléine, fait virer au rouge le tournesol et le rouge de méthyle, au jaune le rouge de phénol, le pourpre de bromocrésol et le bleu de thymol. Il faut ajouter une certaine quantité d'alcali pour ramener l'indicateur à sa couleur primitive. Le virage n'est pas immédiat, parce qu'il faut attendre que l'équilibre soit atteint entre les grains de gelée et le liquide de suspension, mais il est net, au moins avec les indicateurs tels que le rouge de phénol ou le rouge de méthyle, en ce sens que 1/100^e de centimètre cube de soude déci-

normale en plus ou en moins suffit à faire varier la coloration. Il ne l'est pas avec le bleu de thymol parce qu'il faut ajouter une certaine quantité de soude pour obtenir le virage. Enfin, il ne l'est pas non plus avec la phthaléine si l'on opère à l'air : nous pensons que cela tient à l'anhydride carbonique qu'il absorbe pendant l'agitation parce que si l'on opère dans un récipient clos, le virage redevient net.

Il faut ajouter des quantités équivalentes de base pour neutraliser un poids donné de suspension. — Dans une série de cristallisoirs tarés, nous avons placé une petite quantité de suspension de gelée acide, dont nous avons titré la capacité d'absorption, en présence de rouge de phénol comme indicateur, pour des solutions de potasse, de soude, de chaux et d'ammoniaque de titre connu. Puis, nous avons évaporé, séché et pesé le résidu. A la valeur ainsi obtenue nous avons retranché le poids de métal correspondant au volume de base utilisé et ajouté le poids de l'hydrogène éliminé.

Les volumes de base, calculés en centimètre cube de solution décimale nécessaire pour neutraliser 1 gramme de gelée acide desséchée, sont alors les suivants :

Soude	5 cm ³ 41
Potasse	5 cm ³ 39
Ammoniaque	5 cm ³ 34
Chaux	5 cm ³ 40

ces nombres sont bien identiques aux erreurs d'expériences près.

Augmentation du poids de la gelée acide au cours de la neutralisation. — Dans un cristallisoir taré, nous avons évaporé une certaine quantité de suspension, desséché à poids constant à l'étuve à 100° et pesé le résidu. Nous en avons trouvé 1 g. 3270. Nous avons repris par de l'eau distillée, ajouté une goutte de solution de rouge de phénol et neutralisé la suspension avec une solution de soude décimale dont nous avons utilisé 7 cm³ 10. La gelée ayant été de nouveau desséchée, le résidu pesait 1 g. 3424, soit une augmentation de poids de 15 mg. 4. Or, 7 cm³ 10 de soude décimale renferment 22 mgr. 8 de soude ; correspondant à 10 mg. 3 de sodium et 0 mg. 7 d'hydrogène. L'augmentation de poids est donc égale, aux erreurs d'expériences près, à celle qui correspond au remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de sodium $16,3 - 0,7 = 15,6$.

Dissociation de l'acide cérasique.

On admet généralement qu'une gelée présente la structure suivante : un lâche réseau (analogue à une éponge) formé par le résidu sec et des molécules d'eau remplissant les espaces libres. Certaines fractions du réseau auraient tendance à se lier aux molécules d'eau, à s'y dissoudre (on les appelle hydrophiles) c'est ce qui entraîne le gonflement de la gelée ; tandis que d'autres fractions auraient tendance à rester groupées. Si l'action de ces dernières domine, la gelée reste cohérente, elle se peptise dans le cas contraire.

Pour interpréter les propriétés des gelées susceptibles de se combiner aux bases ou aux acides on a été, en outre, amené à supposer l'existence d'une dissociation comme dans les électrolytes ordinaires. Cette hypothèse due à Clausius (16), et développé par Arrhénius (3), consiste, on le sait, dans le fractionnement des molécules en atomes ou groupes d'atomes chargés d'électricité. Dans le cas des gelées, on suppose que ce sont les groupes hydrophiles qui se dissocient, qu'ils abandonnent un ion chargé d'électricité en acquérant une charge égale et opposée. L'ion ainsi libéré se déplace au sein de la gelée, c'est-à-dire entre les groupes hydrophiles, mais ne peut s'échapper dans le liquide ambiant. Il se développerait en effet des forces électrostatiques très puissantes qui attireraient l'ion. On peut ainsi assimiler un bloc de gelée à une solution enfermée dans une paroi sélectivement perméable, la paroi est ici remplacée par l'attraction électrique. On peut alors définir la valeur de la dissociation comme étant le rapport du nombre des ions libres au nombre total d'ions, libres ou non, et susceptibles d'être remplacés par des ions de même nature. Dans le cas de l'acide cérasique par exemple, nous définirons donc le degré de dissociation : le rapport du nombre

des ions hydrogène libres au nombre total d'atomes d'hydrogène titré au moyen d'une solution alcaline.

Nous supposons que, comme tous les électrolytes forts, les cérasates sont entièrement dissociés. On sait que pour les molécules acides, il existe une relation simple entre le nombre d'ions hydrogène $[H^+]$, le nombre d'anions $[A^-]$, et le nombre de molécules non dissociées $[AH]$; la quantité $\frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$ ne dépendant que de la température, sa valeur k étant appelée constante de dissociation de l'acide. Dans le cas d'une gelée acide le nombre d'anions devra être remplacé par le nombre de charges $[G^-]$ et le nombre de molécules non dissociées par le nombre d'atomes hydrogène $[GH]$ encore fixés à la gelée et susceptibles d'être remplacés par un métal. Existe-t-il encore une constante de dissociation, autrement dit la quantité $\frac{[H^+][G^-]}{[GH]}$ est-elle encore constante ?

Pour expliquer quantitativement le gonflement de la gélatine Procter et Wilson (65) ont été amenés à supposer l'existence d'une telle constante pour cette substance. On ne peut toutefois considérer que leurs expériences le démontre, d'une part, parce que la précision de leur mesure ne dépasse pas 10 à 15 o/o, d'autre part, à cause du nombre d'hypothèses supplémentaires qu'ils ont dû admettre (gonflement proportionnel à la pression osmotique, équilibre de Donnan, etc.).

L'acide cérasique se comportant vis-à-vis des bases de la même manière que l'acide arabique, nous avons été amené à étudier sa dissociation.

Il résulte du fait qu'il n'y a qu'un nombre extrêmement petit d'ions hydrogène libres dans la solution extérieure, qu'il doit être impossible de mesurer cette teneur directement. En introduisant une suspension d'acide cérasique dans un appareil analogue à celui que nous avons décrit à propos de la gomme arabique, on n'obtient pas en effet, une force

électromotrice stable. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que celle-ci est comprise entre 0 v. 40 et 0 v. 42 et que les pH correspondants sont compris entre 2,5 et 3. C'est l'ordre de grandeur de ce que nous avons observé pour les solutions d'acide arabe. Pour mesurer cette dissociation avec plus de précision, nous avons imaginé de placer la gelée en suspension dans une solution saline et de mesurer le nombre d'ions hydrogène obtenus par déplacement de la base du sel auxiliaire. Le calcul suivant montre comment on peut déduire, de la teneur en ions hydrogène de la solution extérieure, les valeurs de la dissociation de la gelée acide.

Nous désignerons par Cl^- et K^+ les ions du sel auxiliaire employé, par G^- les charges négatives de la gelée, G_h les atomes d'hydrogène libérables ; les quantités sont exprimées en équivalents en remplaçant le symbole correspondant par des minuscules, et en ajoutant l'indice 1 pour les concentrations à l'intérieur de la gelée et l'indice 2 à l'extérieur. Posons v_1 , le volume occupé par l'ensemble des particules de gelée, v_2 celui de la solution extérieure ($v_1 + v_2$ étant celui de la suspension). Supposons que la gelée soit partiellement neutralisée, soit α la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser la gelée, β celle effectivement introduite, γ la quantité de sel auxiliaire, ces trois quantités étant exprimées en équivalents-gramme, enfin C la constante de dissociation de l'acide cérasique.

Supposons tout d'abord qu'il n'y ait pas de sel auxiliaire, puis introduisons celui-ci. Il se forme un équilibre et des ions hydrogène de la gelée sont échangés avec des ions potassium extérieurs. h_2 étant la concentration en ions hydrogène dans le milieu extérieur, la quantité d'ion échangé est $h_2 v_2$; la concentration en ions potassium augmente donc à l'intérieur de la gelée de $\frac{h_2 v_2}{v_1}$. D'autre part, la gelée reste électriquement neutre et comme les ions du sel auxi-

liaire se compensent il n'y a pas à en tenir compte, et l'on a :

$$g^- = h_1 + \frac{h_2 v_2}{v_1} + \frac{\beta}{v_1}.$$

Par définition :

$$C = \frac{h_1 g^-}{g_h}.$$

Enfin, on a évidemment :

$$g^- + g_h = \frac{\alpha}{v_1},$$

d'où :

$$\begin{aligned} C &= \frac{h_1 g^-}{\frac{\alpha}{v_1} - g^-} = h_1 \frac{h_1 + \frac{h_2 v_2}{v_1} + \frac{\beta}{v_1}}{\frac{\alpha}{v_1} - \frac{\beta}{v_1} - h_1 - \frac{h_2 v_2}{v_1}} \\ &= h_1 \frac{\beta + h_1 v_1 + h_2 v_2}{\alpha - \beta - h_1 v_1 - h_2 v_2}. \end{aligned}$$

Pour continuer le calcul, il faudrait évaluer h_1 . On pourrait y arriver approximativement en supposant qu'il existe un équilibre de Donnan. Mais :

1° Donnan lui-même et Allmand (23) ont montré que le phénomène n'est pas toujours aussi simple que le supposait la théorie. Il vaut donc mieux se placer dans des conditions telles que le phénomène soit négligeable.

2° Même en supposant exact le phénomène de Donnan, le calcul ne pourrait s'effectuer qu'approximativement.

3° Enfin, si $h_1 = h_2$ le deuxième membre de l'équation (1) devient :

$$C = h_1 \frac{\beta + h_1(v_1 + v_2)}{\alpha - \beta - h_1(v_1 + v_2)} \quad (2)$$

et par suite l'expression de C ne renferme plus que $v_1 + v_2$, le volume propre de la gelée disparaît dans la formule et tout se passe comme si la gelée était peptisée et occupait toute la solution. Or, il est très difficile d'évaluer v_1 . En effet, v_1 n'est pas exactement le volume de la gelée, mais le volume dans lequel peuvent se déplacer les ions H^+ à

l'intérieur de la gelée, et il n'est nullement impossible que cela ne représente qu'une fraction du volume total occupé par cette gelée. Dans ce cas, l'erreur commise dans l'évaluation de v_1 ne serait pas négligeable, tandis qu'elle le sera toujours sur $v_1 + v_2$ dès que v_1 sera suffisamment petit devant v_2 .

Pour rendre h_1 très voisin de h_2 il suffit d'être en présence d'un gros excès de sel auxiliaire. En effet, l'équation de Donnan est :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}_1} = \frac{h_1 + k_1}{h_2 + k_2} \quad (3)$$

Ecrivons que la gelée et la solution extérieure sont électriquement neutres :

$$\begin{aligned} g^- + \text{Cl}^- &= k_1 + h_1, \\ \text{Cl}_2 &= k_2 + h_2, \end{aligned}$$

divisons membre à membre :

$$\frac{g^- + \text{Cl}_1}{\text{Cl}_2} = \frac{k_1 + h_1}{k_2 + h_2},$$

et en tenant compte de (3) :

$$\begin{aligned} \frac{\text{Cl}_1 + g^-}{\text{Cl}_2} &= \frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}_1}, \\ (\text{Cl}_1)^2 + g^- \text{Cl}_1 &= (\text{Cl}_2)^2, \end{aligned}$$

en remarquant que g^- est petit devant Cl_1 et Cl_2 on peut négliger son carré.

$$(\text{Cl}_1)^2 + 2g^- \frac{\text{Cl}_1}{2} + \left(\frac{g^-}{2}\right)^2 = (\text{Cl}_2)^2,$$

$$\text{Cl}_1 + \frac{g^-}{2} = \text{Cl}_2,$$

$$1 + \frac{g^-}{2\text{Cl}_1} = \frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}_1} = \frac{h_1}{h_2},$$

g^- est variable, mais cette dernière quantité est évidemment maxima lorsque la totalité de la gelée acide est neutralisée. D'autre part, Cl_2 est très voisin de la quantité $\frac{\gamma_1}{v_1 + v_2}$ de

sel auxiliaire introduit, de telle sorte que $\frac{g^-}{\text{Cl}_2}$ est au plus égal à $\frac{\alpha}{v_1} \frac{v_1 + v_2}{\gamma}$. Dans les expériences que nous décrirons plus loin, le sel auxiliaire était du chlorure de potassium en solution 2,5 N.

D'autre part, nous avons :

$$\frac{\alpha}{v_1} = \text{N}/60, \quad \text{d'où :} \quad \frac{\alpha}{\gamma} \frac{v_1 + v_2}{v_1} = \frac{1}{150},$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{300}{299}, \quad \text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 0,00145.$$

La précision des mesures de pH étant au plus égale à 0,01, on peut négliger une telle différence et poser :

$$h_1 = h_2.$$

On a alors :

$$C = h \frac{\beta + h(v_1 + v_2)}{\alpha - \beta - h(v_1 + v_2)},$$

tout se passe comme si la gelée était peptisée et occupait le volume total de la suspension.

Il reste alors à évaluer h_1 . Il est impossible de mesurer directement la teneur en ions hydrogène d'une solution, tout ce que l'on peut atteindre c'est le produit de cette quantité par l'activité des ions. Dans les solutions peu concentrées l'activité étant voisine de 1, on peut la négliger ; mais dans une solution de chlorure de potassium 2,5 N, la correction à effectuer est importante. On pourrait la calculer *a priori* ; nous avons préféré la mesurer directement en comparant la différence de potentiel existant entre deux solutions acides diluées, l'une renfermant du chlorure de potassium et l'autre n'en renfermant pas.

Le sel neutre agit également en modifiant la constante d'équilibre, enfin dans la méthode de mesure que nous avons employée les valeurs obtenues doivent subir une nouvelle correction.

Pour tenir compte de ces trois effets, nous avons comparé une solution tampon connue à la même solution additionnée de chlorure de potassium (concentration 2,5 N).

Comme méthode de mesure, nous avons utilisé l'électrode à quinhydrone, en suivant les indications données par Bülman (10 *bis*).

Nous avons opéré suivant le schéma ci-contre :

1° Calcul de la correction :

Pt	Solution tampon sans KCl saturée de quinhydrone	KCl saturé	Solution tampon avec KCl et saturée de quinhydrone	Pt
----	--	---------------	---	----

2° Courbe de neutralisation :

Pt	Suspension en expérience et saturée de quinhydrone	KCl saturé	Solution tampon saturée de quinhydrone	Pt
----	---	---------------	---	----

La solution étalon était la solution tampon de Michaëlis (eau 350, acide acétique N : 100, soude N : 50).

La correction à effectuer est de 0 v. 016.

Remarque. — On aurait pu éviter la correction en effectuant le montage suivant :

Pt	Suspension en expérience saturée de quinhydrone	KCl saturé	Solution tampon avec KCl et saturée de quinhydrone	Pt
----	--	---------------	---	----

et en prenant pour la solution tampon la valeur du pH sans KCl.

Nous n'avons pensé à ce montage qu'au moment de la rédaction de notre travail et n'avons pas cru utile de refaire les mesures.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons tout d'abord cherché s'il existait bien une différence de concentration en

ions H^+ entre la gelée et la solution lorsque la teneur en sel auxiliaire était faible, et si cette différence devenait négligeable lorsque la teneur en sel auxiliaire devenait suffisante.

1° A une suspension d'acide cérasique nous avons ajouté une petite quantité de phosphate disodique (PO_4Na_2H) de manière à obtenir une solution centinormale ⁽¹⁾ environ ; nous avons fractionné la suspension en deux parties égales. Nous avons centrifugé la première, puis, après décantation nous avons ajouté deux gouttes de rouge de méthyle au liquide surnageant ; dans la deuxième portion, nous avons ajouté le rouge de méthyle avant de centrifuger. Cette dernière solution a été beaucoup plus rouge que la première, la différence de coloration correspondant à une différence de pH de 0,5. La concentration en ions H^+ est donc beaucoup plus élevée, dans ces conditions, dans la gelée que dans la solution.

2° Nous avons recommencé la même expérience en plaçant la gelée en suspension dans une solution saturée de chlorure de potassium. Nous n'avons alors observé aucune différence de coloration.

Remarque au sujet de la première expérience : on admet souvent que les solutions colloïdales sont formées d'une suspension de particules (micelles). Il est donc possible qu'une différence de concentration en ions H^+ existe également dans certains cas, entre les micelles et le liquide intermicellaire. La mesure colorimétrique de pH de telles solutions fait intervenir les micelles ; la mesure électrométrique uniquement le liquide intermicellaire. On conçoit que les deux méthodes puissent ainsi donner des résultats différents. Or, une telle différence existe pour certaines solutions colloïdales (protéines). Il est donc possible que le mécanisme que nous proposons explique au moins partiellement la différence observée.

(1) Après avoir essayé différents sels nous avons constaté que le phosphate disodique donnait les résultats les plus nets.

Courbe de neutralisation. — Pour tracer celle-ci, nous avons préparé une suspension d'acide cérasique par électrodialyse, nous avons laissé décanter, avons prélevé 5 cm³ de la purée sous-jacente et complété à 100 cm³ avec une solu-

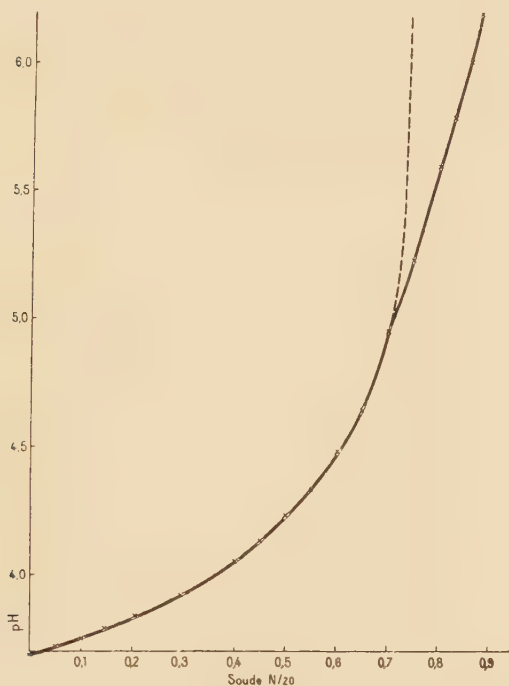


Fig. 23. — Courbe de neutralisation d'une suspension d'acide cérasique à 25°.

tion de KCl 2,5 N. Nous avons introduit la suspension dans l'appareil électrométrique et suivi les variations de potentiel au fur et à mesure de l'addition de soude N/20. Le tableau VIII et la courbe de la figure 23 résument les résultats observés.

TABLEAU VIII

*Courbe de neutralisation d'une suspension
d'acide cérasique à 25°.*

Quantité de soude N/10	pH corrigé	Constante de dissociation
0	3,68	2,8
0,05	3,71	3,1
0,105	3,75	3,2
0,150	3,80	2,9
0,205	3,83	3,3
0,295	3,89	2,9
0,400	4,05	3,1
0,450	4,12	3,2
0,500	4,22	3,1
0,550	4,32	2,8
0,600	4,47	3,0
0,650	4,63	3,2
0,700	4,95	3,1
0,750	5,23	
0,800	5,60	
0,830	5,79	
0,860	6,01	
0,880	6,18	
0,900	6,35	
0,920	6,69	

On remarquera sur la courbe, un point légèrement anguleux au voisinage de 0,70 à 0,80. En cherchant à calculer la constante de dissociation de l'acide, nous avons constaté qu'il fallait attribuer la valeur 0,75 à α (quantité d'acide cérasique exprimée en équivalents-gramme), pour obtenir une constante. La valeur moyenne de la constante est alors de 3,0.

Le précision des mesures est assez faible. Cela tient à la nécessité d'une correction et à l'incertitude de la valeur de α . Néanmoins, la valeur de 3,0 à 25° est tout à fait comparable à celle trouvée pour l'acide arabe 2,0 à 19°. Quant à la partie de la courbe située au delà de 0,75, elle peut s'interpréter comme correspondant à une deuxième fonction acide.

L'absence d'un rapport simple entre les deux fractions nous a conduit à penser que cette deuxième fonction pourrait provenir des tanins qui existent dans la suspension et qui lui communiquent une couleur brune.

Gonflement.

Nous avons pensé qu'il serait possible de suivre les variations du gonflement de la gelée acide de la gomme de ceri-

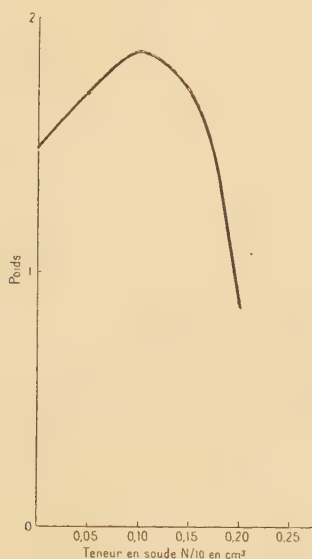


Fig. 24. — Variation du gonflement de l'acide cérasique par addition de soude.

sier en mesurant simplement le temps d'écoulement d'une suspension à travers un tube capillaire.

Malheureusement les suspensions ne sont pas assez stables et se déposent au cours de la mesure, de telle sorte qu'il est impossible d'obtenir par ce procédé des résultats fidèles.

Nous avons alors opéré sur des blocs entiers de gelée dont nous avons suivi les variations de poids. Dans une boîte en verre, nous introduisons le bloc à étudier nageant au sein de l'eau, nous décantons, puis, très rapidement, nous lavons 2 fois avec de l'alcool et 2 fois avec de l'éther, nous plaçons alors la boîte sous un ventilateur énergique et dès la disparition de l'odeur d'éther (ce qui ne demande que quelques secondes) nous fermons la boîte et nous la pesons. Nous avons ainsi suivi les variations de poids d'un même bloc de gelée acide (obtenu par électrodialyse), que nous avons plongé successivement dans de l'eau distillée renfermant $0\text{ cm}^3\ 05$ de soude renouvelée à chaque immersion. Grâce à la valeur élevée de la constante de dissociation (3×10^{-4}), la totalité de la soude est absorbée à chaque fois. La courbe de la figure 24 montre les variations de poids correspondantes; à partir de $0\text{ cm}^3\ 20$ de soude N/10 la solution extérieure restait alcaline à la phénolphthaléine. Le bloc de gelée était donc entièrement transformé en sel. Au delà de cette quantité, le bloc s'est ramolli, a perdu la plus grande partie de sa rigidité, la moindre agitation l'a fractionné et il nous a été impossible de continuer les mesures.

Notons enfin que dans des solutions concentrées quelconques d'électrolytes (chlorure de potassium, sulfate de soude, etc.), le volume de la gelée diminue beaucoup.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE ARABIQUE ET D'ARABATES

Nous nous proposons dans ce chapitre de rechercher quelle structure il faut attribuer aux solutions de gomme arabique pour interpréter l'ensemble des propriétés physico-chimiques que nous avons mises en évidence. Nous résumerons tout d'abord ces propriétés en les rapprochant de celles de la gelée de gomme de cerisier.

La gomme arabique et la gomme de cerisier sont essentiellement formées de deux substances douées de propriétés acides : l'acide arabique et l'acide cérasique. Ce sont des acides vrais ayant sensiblement la même constante de dissociation. L'acide arabique paraît soluble, l'acide cérasique forme une gelée. La viscosité des « solutions » d'acide arabique croît au fur et à mesure de la neutralisation. C'est une fonction linéaire du nombre d'ions positifs libres. Le gonflement de l'acide cérasique croît au fur et à mesure de sa neutralisation. Un excès d'alcali ou l'addition de sels neutres fait décroître la viscosité des « solutions » d'acide arabique et le gonflement de l'acide cérasique. Il y a donc un parallélisme très étroit entre les deux substances.

Pour interpréter les propriétés des « solutions » d'acide arabique et d'arabates, nous avons été amené à supposer qu'à la similitude des propriétés correspond une structure identique. Suivant cette hypothèse les « solutions » de gomme arabique seraient formées de particules de gelée

considérablement gonflées et occupant la totalité du volume qui leur est offert tant que la concentration est supérieure à 1 0/0 environ.

Avant d'examiner ce point de vue, nous discuterons quelques-unes des hypothèses que l'on pouvait imaginer en lieu et place de celle que nous venons de donner : 1^o solutions vraies ; 2^o micelles ; 3^o micelles partiellement peptisées ; 4^o solutions, gels.

I. — **SOLUTION VRAIE.** — Certains auteurs, tels que Aug. Lumière (53), Bary (6), etc., partagent les colloïdes en deux catégories : ceux qui sont micellaires et ceux qu'on peut appeler moléculaires. Bary, en particulier, dit que les solutions colloïdales moléculaires sont comparables aux solutions ordinaires en ce qu'elles ne contiennent, comme ces dernières, qu'une phase unique et qu'elles n'en diffèrent que par la dimension et la forme des molécules dispersées dans le liquide. L'absence de sédimentation, ainsi que du phénomène de Tyndall dans les solutions d'arabate, paraît ranger ces dernières dans la catégorie des colloïdes moléculaires.

Cette hypothèse est en effet en accord avec les déterminations du poids moléculaire. Certains auteurs, en effet, Pfeffer (64), Gladstone et Hibbert (37), Tiebacks (76) par des mesures de cryoscopie et de pression osmotique ont obtenu des valeurs voisines de 2 000. Or, on connaît des substances telles que les tétroses dont le poids moléculaire dépasse 700 et qui donnent incontestablement dans l'eau des solutions vraies. Nos propres déterminations ont donné un poids équivalent variant de 1 200 à 1 600 suivant les échantillons, et comme la courbe de neutralisation est identique à celle d'un acide monovalent, il est naturel de penser à première vue que le poids équivalent s'identifie avec le poids moléculaire. En réalité, rien ne justifie cette assimilation. En effet :

1^o La combinaison des acides ou des bases suivant la loi

des proportions définies se produit aussi bien avec des colloïdes micellaires, tels que les solutions de savon (Mac Bain et ses collaborateurs (5)), qu'avec des gelées (Lœb et ses collaborateurs (51)). L'existence d'une constante de dissociation monoéquivalente ne permet pas de supposer que chaque molécule ne renferme qu'une fonction acide. En admettant, en effet, que l'acide arabique donne par hydrolyse des molécules de sucre et autant de molécules d'acide uronique qu'il y a de fonctions acides, il doit y avoir en moyenne 40 atomes de carbone séparant deux fonctions acides voisines. On conçoit que, dans ces conditions, l'ionisation d'une des fonctions n'ait aucune action appréciable sur les autres. Enfin, nos expériences sur l'acide cérasique ont donné des courbes de neutralisation comparables à celles obtenues avec des solutions d'acide arabique.

2⁰ Les mesures de cryoscopie ou de pression osmotique sont faussées par la présence de substances dialysables. Les auteurs qui les ont effectuées ont opéré, en effet, soit sur des solutions de gomme entière, soit sur des solutions plus ou moins hydrolysées au cours de la préparation. Les valeurs obtenues varient de plus suivant le mode opératoire et même avec la concentration depuis 1 600 jusqu'à 4 100 ce qui suffit à les rendre suspectes. Enfin, les mesures de pression osmotique sont faussées par la rigidité des solutions.

D'ailleurs, même en supposant le résultat applicable aux arabates purs, il faudrait retrancher de la pression osmotique totale celle qui est due aux ions positifs, pour obtenir la pression propre à la gomme. Or, nous ne connaissons pas exactement la dissociation (ou l'activité) des arabates et l'on a vu que les mesures de conductibilité électrique ne permettaient pas de la calculer.

On voit donc que si certains faits paraissent en faveur d'une solution vraie, ils n'imposent nullement cette hypothèse. Par contre, un certain nombre d'autres faits sont en contradiction formelle avec une telle conception. Considérons, en

particulier, les variations de viscosité au cours de la neutralisation. Si les arabates étaient simplement dissous, la seule différence entre l'arabate de chaux et celui de soude ne porterait que sur le remplacement de deux ions N^+a^+ par un ion Ca^{++} , et les solutions des deux arabates auraient la même viscosité. On pourrait, il est vrai, supposer que les ions arabiques sont déformés (d'une manière analogue à ce que l'on a proposé pour expliquer le pouvoir rotatoire des tartrates, voir notamment Darmois (20). Mais alors il devrait aussi y avoir une différence entre l'arabate de soude et celui d'ammoniaque, par exemple. Il serait d'ailleurs extraordinaire qu'une telle déformation ne modifie pas profondément le pouvoir rotatoire, alors que ces variations ne dépassent pas 14 o/o. Nous pourrions faire les mêmes remarques au sujet de l'abaissement rapide de la viscosité par addition des électrolytes neutres ou d'un excès de base. Enfin, au sujet des résultats des expériences de conductibilité électrique et de diffusion, il nous suffira de dire que jusqu'ici, à notre connaissance, on n'avait jamais signalé l'existence de phénomènes comparables avec des substances donnant des solutions vraies.

II. HYPOTHÈSE MICELLAIRE. — L'hypothèse micellaire dont on doit la conception à Nægeli (57) consiste à supposer qu'une solution colloïdale est formée d'une suspension de très petites particules appelées micelles. Une « solution » d'acide arabique d'après cette hypothèse aurait donc une structure identique à une suspension d'acide cérasique par exemple, la seule différence portant sur la dimension des particules de gelées. L'examen ultramicroscopique n'ayant pas permis d'apercevoir de particules dans les solutions de gomme, les micelles d'acide arabique seraient extrêmement petites.

Le fait que l'acide arabique se combine avec les bases comme un acide ordinaire n'est pas en contradiction avec

cette hypothèse, puisque les suspensions d'acide cérasique possèdent la même propriété. L'hypothèse micellaire permet également d'interpréter les variations de la viscosité avec la teneur en électrolyte. En effet, comme les particules d'acide cérasique, les micelles d'acide arabe se gonfleraient lorsque la pression osmotique interne augmenterait et diminueraient de volume par addition de sels neutres, par suite d'un équilibre de Donnan entre les micelles et le liquide intermicellaire.

Par contre, l'interprétation des variations de la viscosité avec la concentration se heurte à une première difficulté. En effet, Einstein (28) a donné, moyennant certaines hypothèses, un moyen de calculer la viscosité η d'une suspension, lorsque l'on connaît la viscosité η_0 du liquide pur et le volume relatif φ occupé par la partie solide. D'après cet auteur, on aurait lorsque φ reste petit $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$. Or, à 37° pour une solution renfermant 5 o/o d'arabate de soude, l'expérience nous a donné (voir p. 45) $\eta/\eta_0 = 4,2$, d'où $\varphi = 1,28$. 1 g. de gomme fixerait donc 24 g. d'eau, ce qui représente un volume supérieur à celui (19 g.) qui lui est offert. La formule d'Einstein n'est pas applicable ; φ n'est donc pas petit.

Dans le cas où le volume φ devient grand, Arrhénius (4) a modifié l'expression d'Einstein et lui donne la forme :

$\log \frac{\eta}{\eta_0} = k\varphi$, k étant une constante. Or, nous avons trouvé

pour les solutions d'arabate de soude : $\theta = \alpha e^{\frac{\beta + \gamma C}{T}}$
 α et β étant des constantes, C la concentration et T la tempé-

rature absolue. En posant : $\alpha = \alpha e^{\frac{\beta}{T}}$, on aura : Log nép.

$\frac{\theta}{\alpha} = \frac{\gamma C}{T}$. On retrouve bien une expression qui serait analogue à celle d'Arrhénius si α correspondait à la viscosité de l'eau. Mais (voir p. 45) à 35° par exemple, la valeur extrapolée pour le temps d'écoulement de l'eau pure à travers un

tube capillaire donné est de 11,6 secondes, tandis que la valeur expérimentale est de 4,3 secondes.

On ne peut donc pas assimiler une « solution » d'arabate à une suspension. Il n'y a pas lieu de s'étonner de ce résultat : comme nous l'avons déjà expliqué, ces solutions sont vraisemblablement douées de rigidité. Le calcul d'Einstein, comme celui d'Arrhénius, ne peuvent s'appliquer qu'à une suspension ayant une viscosité vraie, mais l'hypothèse micellaire ne peut expliquer cette rigidité.

Les mesures de conductibilité constituent une troisième difficulté. A première vue, il semblerait que la conductibilité devrait être nulle, puisqu'il n'y a rien dans le liquide intermicellaire. Toutefois on peut concevoir que les cathions puissent passer d'un micelle à l'autre au moment où ceux-ci viennent en contact, par suite de l'agitation moléculaire. Mais dans ce cas, la conductibilité moléculaire ne pourrait que diminuer avec la dilution. C'est bien ce que montrent certaines solutions acides, mais la diminution ne devient sensible qu'à partir d'une concentration inférieure à 1 p. 500 et en tous cas, jamais pour les solutions d'arabates.

Enfin, l'hypothèse micellaire ne peut expliquer l'existence d'une discontinuité dans la vitesse de diffusion aux environs d'une concentration de 10/o.

III. PEPTISATION PARTIELLE DES MICELLES. — Un certain nombre d'auteurs attribuent à quelques sols une structure mixte. Le colloïde existerait en partie à l'état moléculaire et en partie à l'état micellaire ; la proportion de chaque forme variant avec la concentration. D'après Bary (6), la gomme arabique rentrerait dans cette catégorie. Le principal argument de cet auteur paraît être la variation de pression osmotique avec la concentration. Bary suppose même que la dépolymérisation doit augmenter indéfiniment avec la dilution, le terme ultime pouvant être l'arabinose. L'hypothèse d'une peptisation partielle des micelles est également admise

par Lœb (52) pour expliquer les variations de viscosité des solutions de gélatine.

Cette hypothèse explique très facilement les variations de la viscosité avec la température et la concentration : il y a augmentation ou diminution de la fraction micellaire ; les variations par addition d'électrolytes seraient produites par gonflement ou rétraction des micelles.

Par contre, cette hypothèse se heurte aux difficultés suivantes : 1^o La viscosité des solutions de gomme est indépendante, comme nous l'avons dit, des traitements physiques antérieurs. Il faudrait que l'équilibre entre la fraction micellaire et la fraction moléculaire soit atteint presque immédiatement, résultat improbable si l'on songe que, pour les solutions de gélatine, l'équilibre n'est réalisé qu'après de nombreuses heures (Lœb (52)).

2^o La concentration en acide n'étant pas uniforme, elle est plus élevée dans les micelles que dans le liquide intermicellaire, il ne devrait pas y avoir une constante de dissociation, la variation de la concentration en ions hydrogène devrait suivre une loi plus complexe.

3^o Bary (6), lui-même, a constaté que les dépôts par évaporation de solutions de gomme arabe (ce qu'il appelle des pectrographies) présentaient une structure qu'il pense caractéristique des colloïdes moléculaires et non celle des colloïdes mixtes.

4^o Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer à la fois, l'existence d'une discontinuité dans la diffusion, ce qui semble correspondre à un changement brusque des propriétés et les courbes de conductibilité qui présentent un palier pour la même concentration.

Enfin, nous avons déjà expliqué qu'il était impossible de tenir compte des valeurs obtenues par la mesure des pressions osmotiques.

IV. SOLUTION-GEL. — Pour expliquer les propriétés des solutions de caoutchouc, de cellulose et d'un certain nombre

de polymères de synthèse, Staudinger (72) suppose que ces corps sont formés de très longues molécules. En présence d'une grande quantité de solvant, on aurait une solution moléculaire. Pour une concentration suffisante, les molécules seraient enchevêtrées les unes dans les autres et constitueraient un véritable gel. Cette hypothèse permet d'interpréter facilement un certain nombre de propriétés des solutions d'arabate.

1^o Constante de dissociation et conductibilité des solutions concentrées, puisque l'on a une phase unique.

2^o Variation de la viscosité avec la concentration ou la température. Ce que l'on mesure en effet, par écoulement, dans un tube capillaire ce n'est pas la viscosité proprement dite, mais la rigidité du gel. Il n'y a aucune raison pour que cette rigidité suive la loi d'Einstein ou celle d'Arrhénius.

L'interprétation des variations de la viscosité avec les électrolytes est déjà un peu plus compliquée. En effet, les modifications se produisant au cours de la neutralisation ne peuvent porter que sur la libération d'atomes, sous forme d'ions positifs, tandis que la gelée acquiert des charges négatives. Si les fonctions acides étaient régulièrement distribuées, l'augmentation de la viscosité serait fonction du nombre de charges négatives acquises par la gelée et non du nombre d'ions positifs libérés (c'est l'objection que nous avons déjà faite dans le cas des solutions moléculaires). Mais on peut supposer que les fonctions acides sont distribuées au moins grossièrement en petits paquets. Les cations libres exercent alors une pression osmotique sur les fonctions acides et tendent à les écarter les unes des autres. Il se produit donc des tensions à l'intérieur du gel. Ces tensions, et par suite la vitesse d'écoulement, seront fonction de la pression osmotique, donc du nombre d'ions libres, et l'on retrouve bien la loi expérimentale de variation de la vitesse d'écoulement au cours de la neutralisation. La diminution par addition d'électrolyte neutre résultera d'un équilibre de

Donnan créé entre l'espace occupé par les fonctions acides et celui occupé par le reste de la molécule.

La discontinuité dans la diffusion correspondrait à la peptisation du gel lorsque le volume offert aux molécules est suffisamment grand. Toutefois, nous pensons que pour ce dernier point la variation de la vitesse de diffusion ne devrait pas se faire brusquement. Or, l'anneau que l'on observe et qui correspond à ce phénomène est presque toujours fin et parfaitement net. Cette hypothèse, on le voit, permet d'interpréter un certain nombre de propriétés des solutions de gomme, mais elle est en contradiction avec d'autres propriétés.

1^o Si les solutions concentrées constituaient vraiment des gels, la viscosité devrait dépendre des traitements mécaniques antérieurs, ou tout au moins, celle-ci ne devrait pas atteindre immédiatement sa valeur définitive après agitation.

2^o Les variations des conductibilités des solutions d'arabates et d'acide arabe avec la dilution ne peuvent se comprendre avec une telle structure.

En effet, si le passage du gel à la solution moléculaire est brusque (diffusion), la conductibilité équivalente doit augmenter puisque les ions arabiques deviennent mobiles, mais augmenter brusquement ; or, sur les courbes correspondant aux arabates, on observe justement un palier pour la concentration de 10/0. Du reste, l'augmentation qui se produit ensuite est considérable, la valeur primitive devient plus de trois fois plus grande, ce qui supposerait une mobilité de l'ion arabe plus de deux fois supérieure à celle de l'ion sodium ; c'est invraisemblable.

Les solutions d'acide arabe devraient également présenter cette augmentation alors qu'en réalité elles présentent une dépression, quelquefois même précédée d'un maximum.

3^o Enfin l'examen de la viscosité à faible concentration permet de rejeter définitivement cette hypothèse. En effet, si

l'on a une solution moléculaire à une concentration inférieure à 1 o/o, la viscosité ne doit plus varier par addition d'électrolyte. L'expérience suivante montre que c'est l'inverse qui se produit. A travers un même tube capillaire, nous avons fait écouler successivement à 21°, de l'eau distillée, une solution de gomme arabique à 1 p. 300, et la même solution additionnée de 100 de chlorure de potassium. Les temps d'écoulement ont été respectivement de 21 s. 6, 24 s. 0, 22 s. 2. La différence entre la viscosité de l'eau et celle de la gomme est donc passée de 2 s. 4 à 0 s. 6 soit 4 fois moins.

V. MICELLES OCCUPANT LA TOTALITÉ DU VOLUME OFFERT. — Cette hypothèse que nous n'avons retrouvée nulle part, et qui nous est par suite personnelle, peut être considérée comme une simple variante de l'hypothèse de Nægeli. Elle consiste à supposer que les micelles constituent des particules de gelées extrêmement avides d'eau et absorbant la totalité de liquide qui leur est offert, jusqu'à ce qu'elles en aient absorbé 100 fois environ leur poids primitif (à l'état sec). Tant que la concentration est supérieure à 10,0 une solution d'arabate serait donc formée de particules de gelée serrées les unes contre les autres. Ce n'est qu'au delà de cette dilution que l'on aurait une suspension.

Il n'y a pas lieu de s'étonner de la très grande quantité de liquide absorbée par les micelles : l'on connaît de nombreuses gelées aussi riches en eau. Il est même tout à fait remarquable que la gelée que nous avons extrait de la gomme arabique ait justement la même teneur en eau (10/0 en moyenne de matière sèche). De telle sorte que si l'on admet notre hypothèse, il n'y a aucune différence autre que la grosseur des particules entre une suspension de cette gelée et une solution d'arabate à moins de 10/0.

Nous n'avons pas étudié une telle suspension, mais nous avons effectué quelques expériences avec de la poudre de gelée de gomme de cerisier, qui a des propriétés très voisi-

nes de la gelée de gomme arabique et qui est beaucoup plus facile à préparer.

Avec de la poudre sèche de gomme de cerisier passant à travers un tamis comportant 60 mailles au centimètre carré, nous avons préparé une suspension. Pour cela il est bon de triturer au mortier la poudre avec une petite quantité d'eau, puis d'augmenter celle-ci progressivement.

On obtient tout d'abord une masse dure ayant la consistance pilulaire, puis une pâte, et à partir de trois ou quatre parties d'eau, la masse devient de plus en plus fluide. De 30 à 50 parties d'eau, la purée a un aspect assez voisin d'une solution visqueuse; enfin, au delà de 100 parties, on obtient une suspension.

Nous avons lavé les globules ainsi obtenus par décantations successives jusqu'à ce que la partie surnageante ne renferme plus de substances solubles.

Nous avons tout d'abord déterminé la teneur en eau des globules. Dans ce but, nous avons laissé décanter la suspension, nous en avons prélevé une partie et desséché au bain-marie, puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. Nous avons obtenu 1,66 de partie sèche pour 98,34 d'eau.

Viscosité. — 1^o Suspension. Nous avons mesuré le temps d'écoulement à travers un tube capillaire.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Eau distillée.	$\theta_0 = 21 \text{ s. } 5$
Suspension de globules au 1/5 ^e	$\theta_1 = 30 \text{ s. } 7$
Suspension additionnée d'un excès de KCl.	$\theta'_1 = 24 \text{ s. } 5$

Rappelons qu'avec la gomme arabique en solution à 1,300^e, nous avons trouvé les valeurs respectives suivantes :

Eau distillée.	$\theta_0 = 21 \text{ s. } 4$
Solution de gomme.	$\theta_1 = 24 \text{ s. }$
Solution de gomme avec excès de KCl.	$\theta'_1 = 22 \text{ s. } 2$

Soit alors la formule d'Arrhénius :

$$\log \eta_1 - \log \eta_0 = k\varphi$$

dans laquelle η_1 est la viscosité de la suspension, η_0 celle de l'eau distillée, k une constante et φ le volume occupé par les globules. Si nous appelons respectivement φ et φ' les volumes occupés par les globules, en l'absence et en présence de KCl, on aura :

$$\frac{\varphi}{\varphi'} = \frac{\log \eta_1 - \log \eta_0}{\log \eta'_1 - \log \eta_0} = \frac{\log \frac{\eta_1}{\eta_0}}{\log \frac{\eta'_1}{\eta_0}}$$

En remarquant que la viscosité est proportionnelle à la vitesse d'écoulement, on a :

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\theta_1}{\theta_0} \quad \text{d'où :} \quad \frac{\varphi}{\varphi'} = \frac{\log \frac{\theta_1}{\theta_0}}{\log \frac{\theta'_1}{\theta_0}}$$

d'où : $\frac{\varphi}{\varphi'} = 2,7$ pour la gomme de cerisier ;

$$\frac{\varphi}{\varphi'} = 3,2 \text{ pour la gomme arabique ;}$$

c'est-à-dire des nombres identiques aux erreurs d'expériences près.

2° Purée globulaire. Nous avons prélevé une partie des globules décantés et nous avons évaporé au tiers environ. Sur la purée ainsi obtenue, nous avons mesuré la vitesse d'écoulement avant et après addition de chlorure de potassium. Nous avons obtenu les valeurs respectives suivantes :

Temps d'écoulement sans chlorure : 446 s.

Temps d'écoulement avec chlorure : 11 s.

la différence est considérable. Elle est beaucoup plus grande que dans le cas de la gomme arabique, où les valeurs passent

seulement de 1 à 1/3. Mais il faut remarquer que les mesures sur la gomme de cerisier sont extrêmement grossières. D'une opération à l'autre, les variations peuvent atteindre 30 ou 40 s. Il est même arrivé une fois que l'écoulement a complètement cessé. Il n'en reste pas moins que le phé-

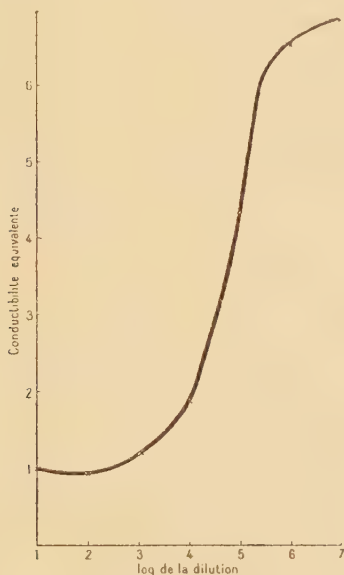


Fig. 25. — Variation de la conductibilité équivalente d'une suspension de cérasate de K avec la dilution.

nomène se produit dans le même sens pour les deux corps.

Conductibilité électrique. — Nous avons lavé trois fois la suspension précédente avec une solution de chlorure de potassium, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à élimination de toute trace de chlorures (plus de précipité au nitrate d'argent). Nous avons ainsi obtenu des globules de cérasate de potassium que nous avons évaporés au 1/2 ; nous avons

mesuré la conductibilité de la purée, puis des suspensions obtenues en doublant le volume à chaque opération.

La courbe de la figure 25 résume les résultats obtenus.

Remarque. — La précision des mesures paraît sensible-

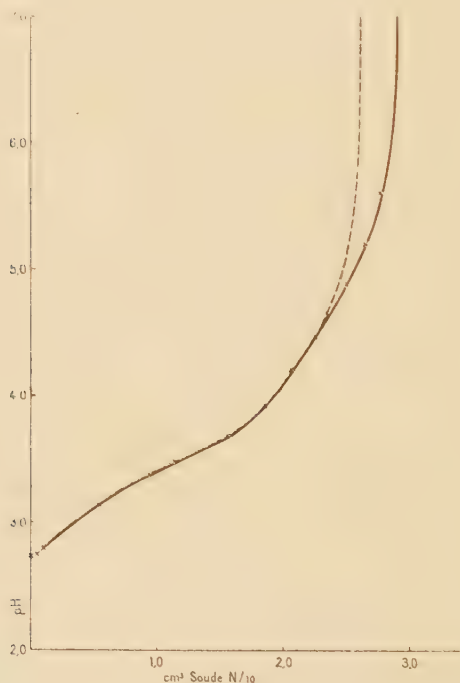


Fig. 26. — Courbe de neutralisation d'une purée globulaire d'acide cérasique à 25°.

ment la même que pour les solutions de gomme arabique mais il faut prendre la précaution, comme du reste avec ces dernières, d'attendre un temps suffisant avant de faire la mesure, soit dans le cas présent plusieurs heures. Mais, de même encore que dans le cas des solutions d'arabates, si l'on fait passer le courant électrique à travers le vase de mesure,

ce temps est sensiblement réduit et tombe à 1/2 heure environ pour les courants très intenses que nous utilisons (quelques centièmes d'ampères). Si l'on compare la courbe correspondant au cérasate de potassium et celle de l'arabate de potassium (fig. 15, p. 60), on voit qu'elles sont tout à fait comparables, qu'il y a d'abord un léger minimum suivi d'une augmentation très rapide; le phénomène, étant seulement plus net pour le cérasate que pour l'arabate.

Dissociation. — L'analogie entre la conductibilité des cérasate et arabate de potassium nous a suggéré l'idée que la conductibilité de l'acide cérasique devait être assez grande pour qu'il soit possible d'effectuer des mesures potentiométriques et d'obtenir ainsi directement la valeur de la constante de dissociation.

Expérience. — Dans l'appareil à électrodialyse que nous avons décrit dans la première partie de notre travail, nous avons placé de la purée globulaire de gomme de cerisier et nous avons fait passer le courant jusqu'à ce que la substance ne renferme plus de cendres, ce qui nous a demandé quatre heures environ. Nous avons alors prélevé 20 cm³ de cette purée acide que nous avons placée dans l'appareil que nous avons déjà décrit pour la mesure des concentrations en ions hydrogène de la suspension d'acide cérasique (dispositif à la quinhydrone, voir p. 91) et nous avons suivi les variations du potentiel de l'électrode au fur et à mesure de la neutralisation par de la soude décimale. Le tableau suivant et la courbe de la figure 26 résument les résultats expérimentaux. La précision des mesures est assez faible. En effet, il suffit d'agiter la solution pour observer des variations de plusieurs millivolts, ce qui est vraisemblablement dû à l'hétérogénéité de la purée. Les globules ont, en effet, un volume 60 fois plus grand environ que les particules de poudre primitive, soit un diamètre 4 fois plus grand, ce qui correspond à près de 0,6 mm.

TABLEAU IX

*Variation du pH d'une purée globulaire
d'acide cérasique au cours de la neutralisation.*

Soude N/10 cm ³	pH	Constante de dissociation
0	2,74	3,0
0,05	2,76	3,2
0,10	2,80	3,0
0,55	3,14	2,6
0,95	3,38	2,8
1,15	3,47	3,0
1,55	3,68	3,3
1,85	3,92	3,1
2,05	4,19	2,7
2,25	4,46	2,6
2,50	4,88	
2,65	5,19	
2,85	7,86	

On retrouve comme dans les mesures sur les suspensions un point anguleux vers la fin de la courbe, ce que nous attribuons à la présence de deux fonctions acides, l'une d'elle correspondant sans doute à la présence d'une impureté. Si l'on admet que la première est saturée pour 2 cm³ 56 de soude N/10 on obtient bien une constante dont la valeur moyenne est de 2,9, c'est-à-dire identique, aux erreurs d'expériences près, à celle obtenue précédemment.

En résumé : *Les propriétés des solutions de gomme arabique correspondent exactement à celles d'une purée de globules d'acide cérasique.* Nous considérons donc comme très probable que l'acide arabique présente une telle structure. Toutefois, en essayant d'interpréter en détail les propriétés des arabates, nous allons montrer que les solutions sont plus complexes et qu'une partie seulement de l'acide arabique doit exister sous forme micellaire.

Interprétation des résultats. Viscosité. — Il est tout

d'abord nécessaire que nous donnions quelques indications sur la structure des gelées de cérasates. On est actuellement loin d'être d'accord sur la structure des gelées. Certains auteurs les considèrent comme des systèmes monophasiques, d'autres comme des systèmes diphasiques. J. Duclaux (23) considère les gelées comme formées d'au moins deux constituants : une première substance formant un réseau plus ou moins serré et une deuxième à molécules solubles, mais plus grosses que les mailles du réseau.

Cette théorie explique parfaitement les propriétés de l'acide cérasique, mais il nous paraît inutile de supposer l'existence de deux constituants. Par analogie avec la théorie de Langmuir (47) sur la surface de séparation entre de l'huile et de l'eau, on peut en effet admettre que certains radicaux du réseau ont tendance à se disperser dans l'eau, ce qui tend à les écarter les uns des autres et crée une véritable tension intérieure. Dans le cas des colloïdes ionisables, il faut certainement ajouter à ce facteur l'action des ions dialysables. Ceux-ci ont en effet tendance à s'échapper de la gelée, mais ils sont retenus par des forces électrostatiques considérables. La pression osmotique qu'ils exercent se transmet ainsi par réaction aux mailles du réseau et doit accroître le gonflement. Quoi qu'il en soit, les expériences que nous avons effectuées sur l'acide cérasique, mesures qui ne viennent que confirmer de nombreux résultats obtenus sur d'autres gelées (la gélatine notamment) montrent que le gonflement est une fonction de la pression osmotique.

Si nous considérons alors la suspension de globules de gelée, la diminution de la viscosité par addition d'électrolytes est due à la diminution du volume des globules et cette dernière est due, à son tour, à la diminution de la pression osmotique. Dans le cas de la purée globulaire, on peut admettre que, si serrés que soient les globules les uns contre les autres, il existe encore de petits espaces remplis de liquide intermicellaire. La pression osmotique s'exerce alors

entre ces espaces et les globules proprement dits, et s'oppose à la déformation des globules ; l'augmentation de la vitesse d'écoulement serait ainsi due à la diminution de la rigidité.

Diffusion. — L'existence d'une discontinuité dans la diffusion s'explique très simplement. Elle correspond au moment où les globules ayant atteint leur gonflement maximum cessent d'absorber de l'eau.

Conductibilité électrique. — Tant que l'on a affaire à la purée globulaire, la conductibilité doit être celle d'une solution saline ordinaire. C'est effectivement ce que nous avons observé. La conductibilité équivalente pour les concentrations maximum que nous avons mesurées est en effet de 4,68 pour l'arabate de potassium et 3,28 pour l'arabate de sodium. Dans les mêmes conditions, le chlorure de potassium donne 10,5, c'est-à-dire une valeur du même ordre de grandeur.

Lorsque la quantité d'eau augmente et que la purée globulaire se transforme en suspension, il faut distinguer deux cas :

1° Solutions d'acides. — Dans ce cas on a des suspensions de globules dans un liquide dépourvu de conductibilité. Si les globules sont grands, la suspension est instable : elle dépose et il ne reste que le liquide interglobulaire, la conductibilité doit pratiquement tomber à zéro ; c'est ce que l'on observe avec les suspensions d'acide cérasique. Si les globules sont très petits, la suspension sera stable et l'on aura encore une conductibilité équivalente appréciable ; mais il est clair que celle-ci doit diminuer au fur et à mesure que la dilution augmente. C'est ce que l'on observe avec les solutions d'acide arabe préparées depuis quelques heures. Quant aux courbes relatives aux solutions d'acide arabe immédiatement après leur préparation ou après 48 heures, elles peuvent s'interpréter par la présence d'une certaine proportion d'acide peptisé. La conductibilité d'un acide ayant une constante de dissociation de $2 \cdot 10^{-4}$ augmentant très sensiblement avec la dilution, cet effet contrebalance la diminution

due aux globules. Il y a donc un palier, puis la courbe reprend parallèlement à la première.

Il n'y a pas lieu de s'étonner de la transformation de la partie peptisée en micelles. Nous avons, en effet, signalé que la transformation de l'acide arabique en acide méta-arabique était très facile. Il nous suffira, par exemple, de rappeler ici l'apparition de flocons dans l'hydrolyse spontanée de l'acide arabique pour justifier une telle possibilité. Quant à la transformation inverse après 24 heures, elle est certainement due à une hydrolyse, une dégradation de l'acide arabique, car en même temps que la modification de la conductibilité on peut mettre en évidence l'existence de fonctions réductrices.

2° Solutions de sels. — Quel que soit la force des acides gummiques, il doit se produire une légère hydrolyse, il y a donc une petite quantité de base libre. Celle-ci passe dans le liquide interglobulaire jusqu'à ce qu'un équilibre de Donnan s'établisse. En même temps il se crée une différence de potentiel entre les deux phases. Le liquide interglobulaire a donc une conductibilité appréciable; d'autant plus qu'il renferme des ions OH ayant une très grande mobilité; d'autre part les particules de gelée ayant acquis une charge qui n'est pas négligeable doivent se déplacer également, leur mobilité vient s'ajouter à celle des ions proprement dit, de telle sorte que finalement la conductibilité doit augmenter. Plus la dilution augmente, plus il y a de base qui passe dans le liquide interglobulaire et plus la charge des particules augmente, donc plus la conductibilité équivalente doit augmenter. Si maintenant on compare les courbes correspondant aux arabates et aux cérasates, on constatera que le phénomène est beaucoup plus net dans ce dernier cas, ce qui s'explique simplement si une partie seulement de l'acide arabique est sous forme globulaire. Le fait que la courbe correspondant à une solution d'arabate préparée par dialyse

simple donne encore le phénomène, montre que la structure globulaire doit exister dans la gomme naturelle.

Si les faits se passent bien comme nous l'indiquons, on doit pouvoir mettre en évidence l'existence de base libre. L'expérience suivante permet de montrer qu'il y a bien augmentation des ions OH^- . Nous avons préparé une solution d'arabate de soude légèrement acide : coloration rouge au rouge de méthyle. Par dilution, la solution est devenue jaune, c'est-à-dire moins acide. En ajoutant alors du chlorure de potassium rigoureusement neutre, on devait détruire l'équilibre de Donnan, l'alcali pénétrant à l'intérieur des micelles. On a effectivement constaté que la solution redevenait rouge. Le résultat a été le même en substituant au chlorure de potassium du sulfate de sodium. On obtient encore le même résultat avec l'arabate de baryum ou même avec la solution entière de gomme arabique, ce qui confirme bien que dans cette substance une partie importante existe à l'état micellaire.

Il est évident qu'un tel résultat est incompatible avec la théorie de la solution-gel.

Toujours dans le but de comparer notre théorie à cette dernière, nous avons pensé à étudier la formation de précipites en présence de gomme arabique ou d'arabates en solutions très diluées.

Formation de précipites colloïdaux. — Considérons un arabate en solution à moins de 1 o/o, le métal est localisé à l'intérieur des micelles. Si l'on ajoute un réactif approprié il se formera un précipité à l'intérieur de la gelée ; celui-ci sera colloïdal *quelle que soit la dilution*. Avant la précipitation ajoutons un sel d'un autre métal quelconque ; une partie du cation primitif va s'échanger avec le nouveau et si le sel auxiliaire est en quantité beaucoup plus grande que l'arabate exprimé en équivalents), la répartition des deux métaux sera uniforme dans la liqueur. Lorsque l'on ajoute le sel précipitant, la fraction située hors des micelles

donnera un précipité cristallisé. Dès que la dilution atteindra 1 p. 200 la fraction cristallisée devra dépasser la fraction colloïdale.

Nous avons cherché à vérifier ces considérations sur l'arabate de baryum avec du chlorure de magnésium comme sel auxiliaire et du sulfate de soude comme réactif précipitant. Nous avons préparé l'arabate de baryum par électrodialyse d'une solution de gomme et neutralisation à l'eau de baryte. Puis, nous avons dilué de manière à obtenir une concentration de 0,0224 N et 0,00224 N. Nous avons porté à ébullition et ajouté goutte à goutte 5 cm³ d'une solution de sulfate de soude à 5 o/o. Après 24 heures, nous avons décanté sur un filtre, puis entraîné le précipité, lavé, calciné et pesé le résidu. La même série d'opérations (précipitation, lavage, pesage) a été effectuée sur une solution de baryte de même concentration et sur la solution d'arabate à 0,0224 N additionnée de chlorure de magnésium. Le tableau suivant résume les proportions de sulfate de baryte obtenues par rapport à la quantité théorique.

TABLEAU X

Précipitation du sulfate de baryum, proportions obtenues par rapport à la quantité théorique.

Concentration de la solution barytique	Nature de la solution barytique		
	Baryte	Arabate de baryum	Arabate de baryum et chlorure de magnésium
0,00224 N	99,5 p. 100	33	72
0,000224 N	86 »	22	—

La diminution avec la dilution est à peu près la même avec et sans acide arabique. Il faut remarquer que la concentration $0,000224\text{ N}$ correspond à un peu moins de 30 mg. de sulfate pour 1 litre de solution primitive, ce qui explique la perte pour la solution de baryte. Il y a donc une partie importante qui échappe à la précipitation. La liqueur qui filtre est trouble, mais elle se clarifie rapidement et en quelques heures le sulfate de baryum colloïdal se rassemble au fond du récipient, ce qui indique que les particules ont une certaine grosseur. Nous nous sommes alors demandé si la partie restant sur le filtre n'était pas retenue parce que les micelles étaient trop grosses. Cela paraissait d'autant plus vraisemblable que la fin de la filtration était pénible, ce qui indiquait une rétention de gomme au sein du filtre. Nous avons alors percé le filtre, entraîné le précipité sur un deuxième filtre et constaté que la totalité du sulfate de baryum était ainsi entraînée (cendres nulles du premier filtre); d'autre part après avoir lavé soigneusement ce précipité, il ne renfermait plus que des traces de matière organique. C'était donc bien du sulfate de baryum.

Une deuxième explication pouvait tenir au fait suivant : une partie de la baryte doit s'échapper des micelles jusqu'à ce qu'il existe un équilibre de Donnan entre micelles et liquide intermicellaire. Un calcul simple montre que pour la concentration de $0,00224\text{ N}$, la quantité qui passe ainsi en solution n'est que de $1/200^{\text{e}}$ environ.

L'expérience confirme donc l'hypothèse, mais de même que pour l'interprétation des mesures de conductibilité, on doit supposer qu'une partie est peptisée ($1/3$) et une partie à l'état de micelles ($2/3$).

L'addition de chlorure de magnésium confirme encore le résultat. La concentration $0,00224\text{ N}$ correspond environ à $0,004$ en poids. Si l'on admet $0,01$ pour la concentration et une proportion de $2/3$ de micelles pour $1/3$ de peptisé, on trouve que les micelles occupent 25 o/o du volume environ,

On doit s'attendre à recueillir 75 o/o de baryum, nous avons trouvé 72 o/o.

Que reste-t-il en solution après précipitation du baryum ? Pour nous en rendre compte nous avons remplacé la précipitation du sulfate par du carbonate et nous avons examiné successivement le liquide surnageant et le précipité. Après dissolution du carbonate et électrodialyse dans les deux cas, nous avons obtenu deux substances colloïdales acides paraissant présenter les propriétés de l'acide arabique. Ce qui confirme bien l'existence d'une fraction micellaire et d'une fraction peptisée. Toutefois, nous n'avons pu comparer les deux substances isolées étant données les quantités minimales mises en jeu (quelques milligrammes).

Enfin il restait à voir dans quelle mesure notre théorie permettait d'interpréter les relations observées entre la partie soluble et la fraction sous forme de gelée existant naturellement dans la gomme.

Relation entre la gelée proprement dite et les arabates.

— Nous avons désigné sous le nom de gelée acide, la fraction qui reste dans le nouet lorsque l'on prépare les solutions de gomme arabique. Nous n'avons effectué qu'un très petit nombre d'expériences sur cette substance. Rappelons toutefois que, lors du gonflement de la gomme naturelle, on observe souvent la formation d'une substance ayant les propriétés d'un gliode (aspect filant du blanc d'œuf). Par contre, si l'on maintient la gomme dans un nouet, on isole la gelée. Celle-ci, placée dans une solution concentrée d'arabate ne peut l'absorber et se gonfler de nouveau.

L'hypothèse des micelles très riches en eau permet d'interpréter ces faits : La gelée doit avoir une structure réticulaire régulière ou non et retient dans ses mailles les micelles d'arabate. Sous l'influence de la pression osmotique, les micelles se gonflent et distendent les mailles. L'ensemble se distend et prend les propriétés d'un gliode. Mais si l'on empêche la gelée de gonfler, les micelles écartent les mailles

et sortent du réseau. Il est évident qu'elles ne pourront plus y rentrer. Puisque la teneur en eau de la gelée est sensiblement de même ordre de grandeur que celle que nous admettons pour les micelles d'arabate, que celle-ci présente une acidité et un poids équivalent très voisins, il nous semble raisonnable de supposer qu'il reste encore des micelles d'arabate à l'intérieur de la gelée et que ce sont ces micelles qui lui communiquent ces propriétés. La partie réticulaire proprement dite serait alors un gel n'ayant aucune propriété acide. Telle est peut-être également la structure de l'acide cérasique. Nous devons rappeler à l'appui de cette hypothèse que dans la gomme de cerisier il existe une fraction colloïdale soluble. Sur cette fraction on observe également la formation d'anneaux de diffusion. On rejoindrait ainsi l'hypothèse admise par Duclaux (25) et que nous avons rappelée plus haut pour la structure des gelées réversibles.

Une telle conception est nettement opposée à celle de Frémy (32) qui identifiait l'acide cérasique avec l'acide métagummiq. car on voit mal dans ces conditions comment la simple dessiccation des micelles d'acide arabique reformerait le réseau. En réalité, rien ne permet de justifier l'hypothèse de Frémy. Cet auteur s'appuie en effet sur la solubilisation des deux substances dans les solutions alcalines. Mais alors que la peptisation de l'acide métagummiq. est instantanée, celle de l'acide cérasique est extrêmement lente. En plaçant de la poudre de gomme dans de la soude décimale et en agitant tous les jours la suspension, nous avons observé un résidu insoluble après plus de 30 jours.

Dans la mesure où l'on peut généraliser notre conception, on voit qu'il n'existerait aucune différence de structure entre les gommes dites solubles et celles dites insolubles. Les différences de propriétés proviendraient seulement de la variation de résistance du réseau englobant les micelles.

Il est évident que cette hypothèse est extrêmement fragile, car elle s'appuie sur un nombre de faits précis assez réduits. Si nous l'avons donnée c'est que c'est elle qui nous a conduit à l'hypothèse micellaire qui s'est révélée seule capable d'expliquer la totalité des faits observés et d'en prévoir un certain nombre de nouveaux.

RÉSUMÉ et CONCLUSIONS

Frappé des opinions contradictoires qui régnaient au sujet de la combinaison de la partie organique (arabine) et de la partie minérale des gommés hydrophiles, de la gomme arabique en particulier, nous nous étions proposé de résoudre ce problème. Nous avons tout d'abord étudié la préparation de l'arabine. Le produit que nous avons obtenu paraissant plus pur que ceux obtenus avant nous, nous avons repris l'étude de quelques-unes de ses propriétés. D'autre part, en même temps que l'étude de l'arabine nous avons observé, au cours de la dissolution de la gomme arabique des phénomènes inconnus ou tout au moins négligés. Ceux-ci nous ont permis d'isoler une gelée à partir de la gomme arabique. L'étude sommaire de cette nouvelle substance nous a conduit à comparer les propriétés de l'arabine et d'une gomme insoluble. Nous avons choisi, dans ce but, la gomme de cerisier. Enfin, pour interpréter l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous avons émis une hypothèse sur la structure des solutions de gomme arabique. Voici tout d'abord le résumé de nos résultats expérimentaux.

Dissolution. — I. La gomme arabique est essentiellement formée de substances dialysables et d'une gelée. Lorsque l'on place la gomme dans une petite quantité d'eau, la gelée se gonfle et se ramollit, puis perd une grande partie de sa rigidité et prend les propriétés mécaniques du blanc d'œuf. Il est impossible de préciser ce qui se produit en présence d'une quantité d'eau plus grande, par suite de l'extrême fragilité de la gelée ainsi obtenue. La moindre cause s'opposant au gonflement (ce peut être simplement l'action de la

pesanteur) suffit à détruire la gelée et à la fractionner en deux substances : l'une soluble, c'est l'arabine proprement dite, l'autre insoluble et formant une gelée consistante.

Tous les échantillons que nous avons examinés renferment cette gelée dont les proportions varient de 0,5 à 1,5 o/o environ. Nos expériences sur l'arabine ont toujours été effectuées sur des solutions privées de cette gelée.

Préparation de l'arabine. — II. L'étude critique des méthodes de préparation de l'arabine nous a montré que le produit obtenu jusqu'ici était toujours plus ou moins altéré par hydrolyse. Nous avons indiqué une méthode (électrodialyse) et précisé les conditions à réaliser pour obtenir une substance aussi voisine que possible de celle qui existe dans la gomme naturelle.

III. — Cette substance qui représente la totalité de la fraction colloïdale, mais soluble de la gomme, est très instable. Elle se modifie spontanément. Au bout de 24 heures à 15°, une heure à 40°, quelques secondes à 100° elle devient réductrice. Mais ce pouvoir réducteur est précédé d'une transformation qui modifie profondément certaines de ses propriétés (variation de la conductibilité avec la dilution). Il n'est donc pas impossible que dans le temps, même très réduit, de la préparation (2 à 3 heures) cette modification ne se soit en partie produite.

Propriétés acides de l'arabine. — IV. Elle se combine aux bases suivant la loi des proportions définies et cette combinaison consiste dans le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de métal ou par un radical monovalent. C'est donc un acide vrai, on doit lui conserver le nom d'acide arabe proposé par Frémy.

V. — L'acide arabe n'est d'ailleurs pas un composé défini. Poids équivalent, pouvoir rotatoire, viscosité, conductibilité, etc..., varient sensiblement suivant l'origine de la gomme et même d'un échantillon à l'autre pour des produits de même origine. On ne peut expliquer ces variations par

une altération au cours de la préparation, car l'acidité ne varie pas par hydrolyse, même profonde, et d'autre part nous avons vérifié que le pouvoir rotatoire était encore variable sur des solutions d'arabates préparées par dialyse simple.

VI. — L'acide arabe possède une constante de dissociation que nous avons déterminée par des mesures électriques. Elle est de $2,0 \times 10^{-4}$ à 19° ; nous avons cherché à vérifier ce résultat par des mesures de pouvoirs rotatoires et de conductibilités. Le pouvoir rotatoire qui est voisin de -30° varie trop peu avec la neutralisation pour être utilisé dans ce but. Quant aux mesures de conductibilités, elles montrent que la structure des solutions est complexe et elles ne permettent aucun calcul. Par contre, l'interprétation des vitesses d'écoulement dans un tube capillaire permet de retrouver une valeur de même ordre de grandeur.

VII. — La teneur en ions H^+ d'une solution d'acide arabe en partie neutralisée varie beaucoup plus rapidement par dilution que ne permet de le prévoir la théorie ordinaire de la dissociation. En dessous d'une concentration de 10 o/o, la dilution augmente le pH. L'addition de sels neutres empêche le phénomène de se produire.

Vitesse d'écoulement dans un tube capillaire. — VIII. Les temps d'écoulement des solutions d'arabate de soude à travers un tube capillaire, s'expriment par une relation de la forme $\eta = \alpha e^{\frac{\beta C + \gamma}{T}}$, η étant le temps d'écoulement, C la concentration, T la température absolue, α , β et γ des constantes. Cette relation est valable pour les concentrations comprises entre 10 et 50 o/o. Au-dessous de 10 o/o le temps d'écoulement décroît plus vite que ne l'indique la formule. D'autre part le coefficient de température est également différent de celui de l'eau distillée. En l'absence d'électrolytes étrangers, la viscosité des solutions d'acide arabe croît au fur et à mesure de la neutralisation. Elle ne dépend que

du nombre d'ions positifs réels ou apparents présents dans la solution. C'est une fonction linéaire de ce nombre. L'addition d'un excès de base ou de sels neutres diminue la viscosité des solutions d'arabates. Ce phénomène ne dépend que de la concentration et de la valence des ions. Il peut encore s'observer sur des solutions très diluées.

Conductibilité des solutions. — IX. La comparaison des conductibilités des solutions d'acide arabique en partie neutralisées par de la soude et de la chaux montre que l'on ne doit pas tenir compte de la viscosité apparente dans le calcul des mobilités. Ces conductibilités sont du même ordre de grandeur que celles des sels dialysables. Les courbes de variation de la conductibilité équivalente des solutions d'arabates en fonction de la dilution sont différentes de celles de toutes les solutions connues jusqu'à ce jour. Au fur et à mesure de la dilution, la conductibilité équivalente augmente d'abord lentement, passe par un palier pour une concentration de 1 o/o puis augmente de plus en plus rapidement. A 1 p. 5 000 elle est 3 à 4 fois plus grande qu'à 1 o/o.

La conductibilité équivalente des solutions d'acide arabique varie avec le temps : immédiatement après la préparation, c'est une fonction croissante de la dilution. La courbe est analogue à celle d'un acide ordinaire mais présente un crochet pour les dilutions voisines de 1 o/o. Après 24 heures la conductibilité équivalente est devenue décroissante, après 32 heures on retrouve la forme primitive; enfin, après 48 heures le crochet a sensiblement disparu.

Diffusion. — X. La diffusion des solutions d'arabate de sodium est conforme à la loi de Fick tant que la concentration est supérieure à 1 o/o. A cette dilution il se produit une variation brusque de la vitesse de diffusion. Cette discontinuité se traduit par une surface de séparation parfaitement nette. On observe également la même discontinuité au cours de la diffusion de l'acide arabique et de la gomme arabique entière.

Formation de précipité au sein des solutions. — XI. L'addition de sulfate à une solution d'arabate de baryum donne du sulfate de baryum colloïdal quelle que soit la dilution. L'addition de chlorure de magnésium rend le précipité de sulfate de baryum cristallisé lorsque la concentration de l'arabate est inférieure à 1 o/o.

Acide métagummique. — XII. Chaque fois que l'on déshydrate de l'acide arabique, celui-ci se transforme en une nouvelle substance qui se gonfle sans se dissoudre dans l'eau. La gelée ainsi obtenue présente des propriétés acides marquées. Elle peut être titrée en présence de phtaléine du phénol. On doit donc lui conserver le nom d'acide métagummique proposé par Frémy. L'acidité de l'acide métagummique est exactement celle de l'acide arabique qui a servi à sa préparation. L'addition d'alcali fait gonfler la gelée ; le moindre excès la peptise immédiatement et paraît redonner un arabate.

Gelée de la gomme arabique. — XIII. La gelée extraite de la gomme naturelle présente des propriétés acides analogues. Elle se gonfle également sous l'action des alcalis mais ne paraît pas se dissoudre dans un excès.

Gomme de cerisier. — XIV. La partie organique insoluble de la gomme de cerisier se présente sous forme de gelée ayant des propriétés acides vis-à-vis des indicateurs colorés ; elle se combine aux bases suivant la loi des proportions définies et cette combinaison consiste dans le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical monovalent. C'est donc un acide vrai. Nous proposons de lui donner le nom d'acide cérasique.

XV. — Nous avons indiqué deux méthodes pour déterminer la constante de dissociation de l'acide cérasique : directement et en ajoutant un sel auxiliaire. Cette deuxième méthode est applicable à toutes les gelées. Les deux méthodes donnent sensiblement le même résultat :

L'acide cérasique possède deux fonctions acides, la

première a pour constante de dissociation $3,0 \cdot 10^{-4}$ à 25° , la deuxième une valeur comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} . Les quantités de bases nécessaires pour neutraliser les deux fonctions ne sont pas dans un rapport simple ni constant. Il est probable que la deuxième fonction est due à la présence d'une impureté (tanin).

XVI. — Les gelées d'acide cerasique se gonflent au fur et à mesure de leur neutralisation. L'addition d'électrolyte neutre diminue leur volume.

XVII. — Réduit en poudre fine, l'acide cerasique donne des purées ou des suspensions (suivant que la concentration est supérieure ou inférieure à 1 o/o) ayant des propriétés très voisines de celles des solutions d'acide arabique. La variation de la conductibilité électrique avec la dilution et celle de la viscosité par addition d'électrolyte sont notamment tout à fait comparables.

XVIII. — La mesure colorimétrique de la concentration en ions hydrogène d'une suspension d'acide cerasique peut donner, dans certaines conditions, des différences considérables suivant que l'on opère sur la suspension totale ou sur le liquide intergranulaire séparé des granules.

∴

Nous avons discuté les principales théories envisagées jusqu'ici pour expliquer les propriétés des solutions colloïdales. Aucune ne permet d'interpréter l'ensemble de nos expériences. La similitude des propriétés de l'acide arabique et de l'acide cerasique nous a conduit à formuler l'hypothèse suivante.

En solution, les arabates existeraient, sinon en totalité, du moins en grande partie, sous forme de particules microscopiques de gelées considérablement gonflées et occupant la totalité du volume qui leur est offert tant que la concentration est supérieure à 1 o/o.

Cette hypothèse, qui permet d'interpréter toutes les propriétés des solutions d'arabates nous a conduit à prévoir un certain nombre de faits nouveaux qui ont tous été parfaitement vérifiés. Nous citerons notamment : l'augmentation du pH des solutions par simple dilution, les modalités de la formation des précipités de sulfate de baryum et toutes les expériences sur la purée et les suspensions d'acide cérasique.

BIBLIOGRAPHIE

1. PROSPER ALBIN. — *Medicina Ægyptiorum*, livre IV, Lyon, 1545, p. 305.
2. AMBRONN, cité par WEIGERT. — *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig, 1927.
- 2 bis. L. AMY. — *Bull. Sc. Pharmacologiques*, 1929, **36**, pp. 7-16.
3. S. ARRHENIUS. — *Z. physik. chem.*, 1887, **1**, pp. 631-648.
4. S. ARRHENIUS. — *Medelanden K. Vetenskapsakademiens Nobel-Institut*, 1917, **3**, n° 21.
5. J. W. MAC BAIN, M. E. LAING et A. F. TITLEY. — *J. Chem. Soc. London*, 1919, **115**, pp. 1279-1300.
6. P. BARY. — *Les colloïdes, leurs gélées, leurs solutions*. Paris, Dunod, 1933.
7. E. BAYLE et L. AMY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (4), **43**, pp. 604-624.
8. A. BÉCHAMP. — *Bull. Soc. Chim.*, 1892 (3), **7**, pp. 587-600.
9. G. BERTRAND. — *Bull. Soc. Chim.*, 1894 (3), **11**, pp. 717-721.
10. J. BERZELIUS. — *Ann. Chim.*, 1815, **95**, pp. 51-90.
- 10 bis. E. BILLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1927 (4), **41**, pp. 213-286.
11. BIOT. — *Bull. Soc. philomatique*, 1816, résumé dans les *Ann. Chim.*, 1817 (2), **4**, pp. 90-91.
12. J. BÖSCKEN, L. W. HANSEN et S. H. BERTRAM. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1915, **35**, pp. 309-319.
13. EM. BOURQUELOT. — *Association française pour l'avancement des Sciences*, 1887, **19**, pp. 338-354.
14. EM. BOURQUELOT. — *C. R. Soc. Biol.*, 1897 (10), **4**, pp. 25-28.
15. C. L. BUTLER et L. H. CRETCHER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, pp. 1519-1525.
16. R. CLAUSIUS. — *Pogg. Ann. der Phys. Chem.*, 1857, **101**, pp. 338-360.
17. PH. DE CLERMONT et P. CHAUTARD. — *C. R. Ac. Sc.*, 1882, **94**, pp. 1254-1256.
18. CODEX MEDICAMENTARIUS GALLICUS. — *Pharmacopée française*, Paris, 1908, p. 329.

19. CRUICKSHANDS. — *Thompson*, 8, p. 68, cité par VaqueLIN.
20. E. DARMOIS. — *Ann. Phys.*, 1928 (10), **10**, pp. 70-115.
21. DEBYE et HÜCKEL. — *Physik. Zeit.*, 1923, **24**, pp. 185-206.
22. CH. DHÉRIE. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1926, **8**, pp. 147-159.
23. F. G. DONNAN et A. J. ALLMAND. — *J. Chem. Soc. London*, 1914, **105**, pp. 1941-1963.
24. JACOB DUBOIS. — *Methodus medicamenta componendi*, Lyon, 1548, livre I, p. 81.
25. J. DUCLAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923 (4), **33**, pp. 36-43.
26. J. DUCLAUX. — *Les colloïdes*, 1 vol. 290 p. Paris, Gauthier-Villars, 1925.
27. J. DUCLAUX. — *Viscosité et rigidité des liquides*, 1 vol., 72 p. Paris, A. Blanchard, 1930.
28. A. EINSTEIN. — *Ann. der Physik.* (4), 1906, **19**, pp. 289-306.
29. H. EULER. — *Zeit. für Physiol. Chem.*, 1907, **51**, pp. 213-225.
30. H. FICK. — *Pogg. Ann. der Phys. Chem.*, 1855, **94**, pp. 59-86.
31. E. FREMY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1860, **50**, pp. 124-127.
32. E. FREMY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1861, **49**, pp. 561-564.
33. FREUNDLICH. — *Kapillärchemie*, 3^e édit., 1923. Leipzig, p. 290.
34. GARROS. — *Contribution à l'étude des acides gummiques. Nouveau sucre en C⁵*, 1894. Thèse de la Faculté des Sciences, Paris.
35. GELIS. — *J. pharm. chim.*, 1857 (3), **31**, pp. 216-219.
36. GÉRARD. — *Bull. Sc. pharm.*, 1911, **18**, pp. 148-151.
37. GLADSTONE et HUBBERT. — *Phil. Mag.*, 1880 (5), **28**, p. 38.
38. GREGER. — *J. Pharm. Chim.*, 1874 (1), **19**, pp. 139-140.
39. GRAHAM. — *Ann. Chim.*, 1862 (3), **65**, pp. 129-207.
40. R. T. GUÉRIN. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1832 (2), **49**, pp. 248-286.
41. HAMY. — *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, **35**, pp. 421-422.
42. W. B. HARDY. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1900, **66**, pp. 110-125.
43. L. JOLLY. — *Étude des gommes*, 1870. Thèse de l'École Supérieure de Pharmacie, Paris.
44. H. KILIANI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, 1880, **13**, pp. 2304-2308.
45. H. KILIANI. *Ber. d. chem. Gesells.*, 1882, **15**, pp. 34-37.
46. KRYE et H. J. TENDEROO. — *Kolloid. Chem. Beihfte.*, 1929, **29**, pp. 396-412.
47. LANGMUIR. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, p. 1848.
48. LAUGIER. — *Ann. Chim.*, 1809, **72**, pp. 81-92.

49. P. LEMELAND. — *Contribution à l'étude de quelques échantillons de gomme*, 1905. Thèse de l'École Supérieure de Pharmacie, Paris.
50. J. LOEB. — *Univ. of Calif. Publications in physiology*, 1904, 1, p. 149 d'après J. LOEB (51).
51. J. LOEB. — *Les protéines*, traduit de l'anglais par H. MOUTON, 1924, Paris, Félix Alcan.
52. J. LOEB. *La théorie des phénomènes colloïdaux*, traduit de l'anglais par H. MOUTON, 1925, Paris, Félix Alcan.
53. AUG. LUMIÈRE. — *La vie, la maladie et la mort, phénomènes colloïdaux*, 1928, Paris, Masson, p. 15 ; *Rev. Gen. Coll.*, 1925, 3, pp. 161-167 ; *Rev. Gen. Coll.*, 1928, 7, pp. 1-8.
54. LUTZ. *Contribution à l'étude chimique et botanique des gommes*, 1895. Thèse de l'École Supérieure de Pharmacie, Paris.
55. E. MEININGER. — *Archiv. der Pharm.*, 1910, 248, pp. 171-201.
56. W. MORSE et W. PIERCE. — *Zeit. Physik. Chem.*, 1903, 45, pp. 589-607.
57. V. NÆGELI. — *Theorie der Gärung*, 1879, München Oldenbourg, p. 121.
58. W. NERNST. — *Zeit. Physik. Chem.*, 1888, 2, pp. 613-637.
59. C. NEUBAUER. — *Journ. für prak. Chem.*, 1854, 62, pp. 193-202.
60. A. A. NOYES, YOGORO KATO et R. B. SOSMAN. — *J. Am. chem. Soc.*, 1910, 32, pp. 159-178.
61. W. ØEHLHOLM. — *Zeit. Physik. Chem.*, 1905, 50, pp. 309-319.
62. C. O'SULLIVAN. — *J. Chem. Soc. London*, 1884, 45, 41 à 57.
63. E. PERROT. — *La Gomme arabique, le séné et quelques autres produits végétaux du Soudan anglo-égyptien*, 1920, Paris, Vigot frères, 72 p., 26 planches.
64. PFEFFER. — *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig, 1877.
65. H. R. PROCTER et J. A. WILSON. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1916, 109, pp. 307-319.
66. C. V. RAMAN. — *Nature*, 1923, 111, pp. 532-533.
67. J. SAMESHIMA. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1926, 1, pp. 255-257.
68. C. SCHEIBLER. — *J. prakt. Chem.*, 1868, 103, pp. 458-463.
69. C. SCHEIBLER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1873, 6, pp. 612-622.
70. C. SCHEIBLER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1884, 17, pp. 1729-1732.
71. W. SCHIRMER. — *Archiv. der pharm.*, 1912, 250, pp. 230-251.

72. STAUDINGER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), **49**, pp. 1267-1279.
73. TENDELOO. — *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1929 (4), **48**, pp. 23-26.
74. A. W. THOMAS et H. A. MURRAY. — *Journ. of Phys. Chem.*, 1928, **32**, pp. 676-697.
75. J. THOVERT. — *Ann. Chim.*, 1902 (7), **26**, pp. 366-432.
76. TIEBACKX. — *Pharm. Weekblad*, 1922, **59**, pp. 574-589, 1014-1029 et 1056-1063.
77. TIEBACKX. — *Colloïd. Zeit.*, 1922, **31**, pp. 102-103.
78. J. TRIBOT et H. CHRÉTIEN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1905, **140**, pp. 144-146.
79. TRYLLER. — *Chem. Zeit.*, 1920, **44**, pp. 833-845.
80. VAUQUELIN. — *Bull. de pharmacie*, 1811, **3**, pp. 49-58.
81. VAUQUELIN. — *Ann. Chim.*, 1790, **6**, p. 178.
82. VAUQUELIN. — *Ann. Chim.*, 1805, **54**, pp. 312-317.
83. VÉE. — *Étude sur les gommes dites arabiques*. Thèse de l'École Supérieure de Pharmacie, Paris, 1888.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Influence des sels neutres sur la cinétique
de certaines réactions.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 mars 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

